Kolloidchemie und einige biologisch-medizinische Probleme
Postverlagsort Dresden
BAND 85 NOVEMBER/DEZEMBER 1938 HEFT 2/3

UNIVERSITY OF HAWAII
JAN 1939
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

Berichtheft über die
XII. Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 16. und 17. September 1938 in Stuttgart, mit sämtlichen Referaten und Diskussionsbemerkungen

INHALT

Bericht über die XII. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft am 16. und 17. September 1938 in Stuttgart 113

Hauptvorträge:

Aus dem Physik.-Chem. Institut, Universität Upsala, Schweden.
The Svedberg (Upsala), Über die Ergebnisse der Ultrazentrifugierung und Diffusion für die Eiweißchemie (mit 3 Abb.) 119

Aus dem Physik.-Chem. Institut, Universität Upsala, Schweden.
Tiselius, A. (Upsala), Elektrophoretische Messungen am Eiweiß (mit 13 Abb.) . . 129

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Gießen.
Schmidt, W. J. (Gießen), Polarisationsoptische Analyse eines Eiweiß-Lipoid-Systems, erläutert am Außenglied der Sehzellen (mit 12 Abb.) 137

Aus d. Pflanzenphysiol. Inst. d. Eidgen. Techn. Hochsch. Zürich.
Frey-Wyssling, A. (Zürich), Die Micellarlehre erläutert am Beispiel des Faserfeinbaues (mit 10 Abb.) 148

Aus dem Biochem. Institut der Universität Leiden, Holland.
Teunissen, P. H. (Leiden), Ionenreihen in der Kolloidchemie und Biologie (m. 1 Abb.) 158

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Heidelberg.
Spek, J. (Heidelberg), Das pH in der lebenden Zelle (mit 1 farb. Tafel) 162

Aus der II. Med.-Abt. d. Allg. Krankenhauses St. Georg, Hamburg.
Bennhold, H. (Hamburg), Die Kolloide des Blutes in ihrer funktionellen Bedeutung für das Transportgeschehen im Organismus 171

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg.
Wöhlisch, E. (Würzburg), Blutgerinnung als kolloidchemisches Problem (mit 15 Abb.) 179

Aus dem Pathologischen Institut der Charité, Universität Berlin.
Apitz, K. (Berlin), Pathologische Physiologie der Blutgerinnung (mit 6 Abb.) 196

Aus dem Univ.-Inst. für physikalische Therapie, Frankfurt/M.
Lampert, H. (Frankfurt a. M.-Bad Homburg v. d. H.), Die Bedeutung der Synärese für Entstehung und Behandlung von Embolie und Steinkrankheiten (mit 15 Abb.) . . 212

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Bonn.
Schulemann, W. (Bonn), Zur Bedeutung der Farbstoffe für die experimentelle Therapie von Infektionskrankheiten . . 219

Aus d. Chem. Labor. d. Bayr. Akad. d. Wissenschaften, München.
Lynen, F. (München), Das Virusproblem vom chemischen Gesichtspunkt aus (mit 14 Abb.) 222

Sondervorträge:

Imhausen, A. (Witten), Untersuchungen an Seifen aus synthetischen Fettsäuren (mit 8 Abb.) 234

Aus dem Chem. Institut der Universität Laibach, Jugoslavien.
Samec, M. (Laibach, Jugoslavien), Kolloidchemie im Dienste der Stärkeforschung (mit 4 Abb.) 247

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Einzelvorträge:

Aus dem Inst. f. physik. Chemie der J. Pilsudski-Univ., Warschau.

v. Przyłęcki, St. J. (Warschau), Unterschiede in der Bindungsfähigkeit der Serumglobuline normaler und immunisierter Menschen und Tiere mit Polysacchariden . . 251

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Pflanzenphysiologie, Berlin.

Menke, W. (Berlin-Dahlem), Über den Feinbau der Chloroplasten (mit 3 Abb.) . . . 256

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Eirich, F. (Wien), Zur physikochemischen Charakterisierung pathologischer Serumeiweißkörper (mit 14 Abb.) 260

Aus dem Institut für physikochem. Medizin d. Universität Kiel.

Seelich, F. (Kiel), Beitrag zur Kenntnis der Kationenwirkung an Grenzflächen von azidoidem Charakter (mit 5 Abb.) . . . 268

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.

Holzapfel, Luise (Berlin), Ergebnisse und Anwendung d. Tieftemperatur-Forschung [Kryolyse] auf Kolloide (mit 4 Abb.) . . 272

Aus dem Chem. Institut und Röntgen-Institut der Univ. Innsbruck.

Löbering, J., und **K. Staunig** (Innsbruck), Über ein Viskosimeter zur Untersuchung von Strahlenwirkungen auf Sole (mit 12 Abb.) 279

Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt/M.

Knöll, H. (Frankfurt a. M.), Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure 290

Aus d. Deutschen Forschungsinstitut f. Textil-Industrie, Dresden.

Schramek, W., und **J. Helm** (Dresden), Über die Abhängigkeit des direkten Färbevorganges bei Zellulosefasern von ihrem Feinbau (mit 1 farb. Tafel) 291

Aus der Abteilung für technische Kolloidchemie des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Sauer, E., und **W. Aldinger** (Stuttgart), Untersuchungen über Schutzkolloide (mit 13 Abb.) 295

Aus dem Institut f. Kolloidchemie d. Techn. Hochschule Dresden.

Manegold, E., und **F. Peters** (Dresden), Eine Apparatur für differentiale und integrale katalytische Hydrierung (mit 6 Abb.) 310

Aus dem II. Chemischen Institut d. Universität Budapest, Ungarn.

v. Buzágh, A. (Budapest), Über den Einfluß der Feinstruktur der Adsorptionsschichten auf die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen (mit 12 Abb.) 318

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.

Philippoff, W. (Berlin-Dahlem), Über die Bedeutung der Viskosität für die Erforschung des Baues von kolloiden Lösungen (mit 1 Abb.) 324

Aus der Kolloid-Abt. d. Phys.-chem. Instituts d. Univers. Leipzig.

Hoffmann, K. (Leipzig), Elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidpartikeln bei hohen Feldstärken (mit 5 Abb.) 328

Aus der Kolloid-Abt. d. Phys.-chem. Instituts d. Univers. Leipzig.

Wannow, H. A. (Leipzig), Über eine Methode zur Koagulationsbestimmung (mit 8 Abb.) 332

Aus der Kolloid-Abt. d. Phys.-chem. Instituts d. Univers. Leipzig.

Moll, W. L. H. (Dortmund), Untersuchungen über die Quellung und Löslichkeit hochmolekularer Stoffe (mit 14 Abb.) 335

Aus der Kolloid-Abt. d. Phys.-chem. Instituts d. Univers. Leipzig.

Erbring, H., und **K. Wenstöp** (Gullaug, Norwegen; z. Zt. Leipzig), Untersuchungen über die Stabilität von Organosolen (mit 10 Abb.) 342

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Pfeiffer, H. H. (Bremen), Kongreßbericht über die Internationalen Zytologen- und Physiologen-Tagungen in Zürich 1938 . 351

Bücherbesprechungen 359

Autoren-Register 362

Sach-Register 372

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Fawcett, E. W., Molekular-Destillation.

Kapsenberg, G., Ein System von Apparaten für das selbsttätige Filtrieren, Auswaschen und Extrahieren.

Wicke, E., Empirische und theoretische Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen.

Kanamaru, K., und T. Takada, Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, III.

Kanamaru, K., und T. Takada, Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, IV.

Gold, O., und E. Guth, Untersuchungen über die Viskosität von Suspensionen und Lösungen. 9. Zur Theorie der Viskosität von Kugel- und Ellipsoidsuspensionen.

Skaupy, W., Die Rechtsvereinheitlichung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes.

Sata, N., und N. Naruse, Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen.

Hermans, P. H., J. de Booys u. D. Vermaas, Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose. V.

Andreasen, A. H. M., N. Hofman-Bang, und N. H. Rasmussen, Über das Stäubungsvermögen der Stoffe.

Hauser, E. A., und D. S. le Beau, Zur Kenntnis der allgemeinen Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße.

Küntzel, A., und K. Doehner, Untersuchungen über die Verkleisterung der Stärke. I.—IV.

Oka, S., Über den mizellaren Aufbau der Faserstoffe, I.

Swietoslawski, W., Beitrag zur Kenntnis der Natur der vorkritischen Zustände.

Peterlin, A., Bestimmung der Größe und des Achsenverhältnisses von ellipsoidförmigen starren Teilchen aus der inneren Reibung von verdünnten Suspensionen.

Müller, W. J., Passivität u. Korrosion der Metalle.

Engelhard, H., und W. Schillke, Über die Absorption von Aerosolen in Flüssigkeiten.

Hermans, P. H., O. Kratky und P. Platzek, Die Netzstruktur von gequollener Hydratzellulose.

Doss, K. S. G., Alterung der Oberflächen von Lösungen. IV.

Björnstahl, Y., Die Struktur von blauen Goldsolen.

Manegold, E., und K. Kalauch, Über Kapillarsysteme, XXII/1.

Fortsetzung siehe 3. Umschlagseite.

Betrifft

Einbanddecke

der

Kolloid-Zeitschrift

Band 84/85

—

Nur bei Benutzung der Original-Einbanddecken ist Ihnen die Gewähr für gleichmäßiges Aussehen aller Jahrgänge gegeben. Bitte benutzen Sie diese Karte für Ihre Bestellung.

Bestellkarte

An die Buchhandlung

.....

.....

.....

Für das Einbinden

der soeben abgeschlossenen Bände 84/85 der

Kolloid-Zeitschrift

habe ich für die Abonnenten wieder **Einbanddecken** in der bisherigen dauerhaften Ausführung (dunkelgrünes Ganzleinen) herstellen lassen. Dieselbe kostet

RM 2.– zuzügl. Porto.

Da auch Sie sich die Zeitschrift sicher binden lassen werden, empfehle ich Ihnen die Decke zum Bezug und bitte Sie, diese Karte gleich für die Bestellung zu benutzen.

Dresden-Bl. **THEODOR STEINKOPFF**

Unterzeichneter bestellt hiermit bei der Buchhandlung

.....

aus dem **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** und ersucht um umgehende Zusendung von:

1 Einbanddecke zu Band 84/85
der Kolloid-Zeitschrift Preis RM 2.–
zuzügl. Porto

Betrag folgt anbei – ist nachzunehmen

Ort und genaue Adresse: Name (möglichst Stempel):

.....

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

85. Band November/Dezember 1938 Heft 2/3

Kolloidchemie und einige biologisch-medizinische Probleme.

Bericht über die XII. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft am 16. und 17. September 1938 in Stuttgart.

Vorstandssitzung
am Donnerstag, den 15. September 1938, 20 Uhr, im Reichsbahn-Hotel.

Es waren anwesend die Herren Ostwald, Th. Steinkopff, D. Steinkopff und Erbring, später erschienen die Herren Manegold und Imhausen.

Der Vorsitzende begrüßt die Erschienenen und gibt einen allgemeinen Überblick über die Entwicklung in den letzten zwei Jahren.

Herr Th. Steinkopff erstattet Bericht über die Mitgliederbewegung seit der letzten Tagung. Erfreulicherweise ist die Mitgliederzahl auch in den letzten Jahren weiter gestiegen. Dagegen läßt der Eingang der kleinen Mitgliederbeiträge zu wünschen übrig.

Herr Th. Steinkopff legt den Kassenbericht vor (siehe 1. Sitzung).

Der Vorstand beschließt, zukünftig in jedem Jahre eine Tagung abzuhalten. Diese Zwischentagungen sind als Diskussionstagungen mit spezielleren Tagungsproblemen gedacht.

Der Vorstandsrat ist durch folgende Herren erweitert worden: Prof. F. G. Donnan-London, Prof. H. Pallmann-Zürich, Prof. W. J. Schmidt-Gießen, Prof. E. Wöhlisch-Würzburg.

Schluß der Vorstandssitzung 20.30 Uhr.

1. Sitzung
am Freitag, den 16. September, im Neubau der Technischen Hochschule, Keplerstraße 10. Beginn: 9.05 Uhr.

Vorsitzender: Herr Ostwald.

Der Vorsitzende eröffnet die Versammlung und begrüßt die Erschienenen mit folgenden Worten:

M. D. u. H.! Ich eröffne die XII. Hauptversammlung unserer Gesellschaft und heiße Sie alle, Mitglieder wie Gäste, herzlich willkommen.

Zugleich im Namen der Mitglieder begrüße ich besonders unsere Ehrengäste und die ausländischen Fachgenossen. Wir haben die Ehre, unter uns zu sehen Vertreter des Heeresoberkommandos, des Generalsachverständigen für deutsche Rohstoffe Staatssekretär Keppler, Vertreter der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte — in der Tat den 1. Vorsitzenden Herrn Prof. Kühn persönlich —, Vertreter des Vereins Deutscher Chemiker, der Deutschen Chemischen Gesellschaft, der Bunsen-Gesellschaft, der Technischen Hochschule Stuttgart und anderer öffentlicher Institutionen.

Wir danken diesen öffentlichen Institutionen und Gesellschaften für das Interesse, das sie unseren Bestrebungen und unserer Arbeit durch ihre Anwesenheit bekunden. Wir danken auch dem Ortsausschuß, insbesondere Prof. Grube und Dr. Schweitzer, für ihre Hilfe bei der Vorbereitung unserer Versammlung.

Ebenso freuen wir uns über den Besuch diesmal besonders zahlreicher Mitglieder und Gäste aus dem Auslande. Unter unseren Rednern und Gästen haben wir Fachgenossen aus Schweden, aus Norwegen, aus Dänemark, aus Holland, aus der Schweiz, aus Italien, aus Jugoslavien, aus Polen und aus Ungarn. Ich freue mich, daß diese ausländischen Mitglieder und Gäste zu uns gekommen sind trotz des schlechten politischen Wetters. Möchten sie recht lange in Deutschland bleiben und sich recht ausführlich umsehen in unserem neuen Reich, je eingehender, um so besser.

Ich habe nun die Pflicht, Sie ganz kurz über die Schicksale unserer Gesellschaft seit unserer letzten Tagung in Dresden zu unterrichten.

Mitgliederbewegung. Wir verloren durch den Tod 15 Mitglieder, durch Abmeldung usw. 63 Mitglieder. Diesen Abgängen von insgesamt 78 Mitgliedern stehen Neuanmeldungen von 101 Fachgenossen gegenüber. Unsere Mitgliederzahl beträgt also 1047 gegenüber 1024 vor zwei Jahren, also wiederum über Tausend. Es wird Sie vielleicht interessieren zu hören, daß etwa 40 Proz. unserer Mitglieder Ausländer sind.

Durch den Tod verloren wir in den letzten zwei Jahren folgende Mitglieder:
Albert, Fritz, Rahlstedt
Bechhold, Prof. Dr. H., Frankfurt/Main

Falcke, Dr. Victor, Neubabelsberg
Goebel, Dr. Ernst, Siegen
Katz, Prof. Dr. I. R., Brooklin/Mass./USA.
Kochmann, Prof. Dr. Martin, Halle/Saale
Kohlschütter, Prof. Dr. V., Bern/Schweiz
de Kolossowsky, Prof. Dr. Nicolas, Taschkent, UdSSR.
Kremann, Prof. Dr. Robert, Graz
Lindemann, Heinz cand. rer. nat., Höxter, Westfalen
Miyamoto, Prof. Dr. Susumu, Hiroshima/Japan
Nowak, Dr.-Ing. Alfred, Frankfurt-Höchst/Main
Rammstedt, Dr., Chemnitz
Schlesinger, Dr. Max, Frankfurt/Main
Wolf, Prof. Dr. L., Waltair/Indien

Ein besonders schmerzlicher Verlust ist das erst vor 6 Tagen erfolgte Ableben des Mitbegründers unserer Gesellschaft und des langjährigen Mitglieds unseres Vorstandsrates:

Volkmar Kohlschütter in Bern.

Auf immer wird sein Name in der Kolloidchemie weiterleben als der Schöpfer des Begriffes der topochemischen Reaktionen.

Ich bitte das Andenken der Toten ehren zu wollen (geschieht).

Ich bitte jetzt unseren Schatzmeister Herrn Dr. Steinkopff um einen kurzen Überblick über die finanzielle Lage unserer Gesellschaft.

Herr Steinkopff-Dresden:

Die Abschlußzahlen des letzten abgelaufenen Geschäftsjahres 1937 wurden, wie alljährlich, in den „Mitteilungen der Kolloid-Gesellschaft" veröffentlicht, und zwar im Februar-Heft der Kolloid-Zeitschrift 1938.

Wir hatten im Jahre 1937		
inklusiv Vortrag von . .	RM	825.14
Gesamteinnahmen . .	„	4 148.31
denen Gesamtausgaben von .	„	3 521.24
entgegenstanden.		
Der Kassenbestand betrug demnach am 31. 12. 1937	RM	627.07

Das Vermögen der Gesellschaft, das sich aus dem genannten

Kassenbestand	RM	627.07
aus einem Posten für stark abgeschrieb. Außenstände		502.34
und aus Effekten	„	9 960.25
zusammengesetzt, betrug	RM	11 089.66

Das Rechnungswerk wurde am 31. 1. 1938 von den Herren Prof. Dr. A. Simon und Prof. Dr. E. Manegold, Dresden, geprüft und richtig befunden.

Der ausführliche Originalbericht über die Kassen- und Vermögenslage nebst Prüfungsvermerk der Revisoren ist hier in der Geschäftsstelle ausgelegt und es steht jedem Mitglied frei, Einblick zu nehmen.

Im laufenden Jahre wurden durch die Hauptversammlung naturgemäß wesentlich höhere Anforderungen an die Kasse gestellt. Eine genaue Aufstellung darüber wird im Jahresbericht 1938 gegeben werden.

Das Kapitel der Beitragseinziehungen resp. der Außenstände bot auch im abgelaufenen Jahre wieder allerlei Schwierigkeiten, hauptsächlich durch die große Anzahl ausländischer Mitglieder, von denen es heute, angesichts der Devisenbestimmungen vieler Länder, außerordentlich schwierig und kompliziert ist, die Beträge hereinzubekommen. Meine Bitte an die Mitglieder geht auch heute wieder dahin, daß wenigstens die Inländer den an und für sich niedrigen Mitgliedsbeitrag möglichst pünktlich einsenden. Nur bei einem regelmäßigen und pünktlichen Eingang der Mitgliedsbeiträge kann ein ordnungsgemäßer Haushalt aufrechterhalten werden.

Vorsitzender: Wünscht jemand hierzu das Wort? Da dies nicht der Fall ist, bitte ich die Mitglieder der Gesellschaft, unserem Schatzmeister durch Erheben der Hand Entlastung erteilen zu wollen (geschieht). Lieber Herr Doktor: Auch diesmal wieder möchte ich im Namen der Gesellschaft Ihnen herzlichst danken für die Aufopferung, mit der Sie sich auch diese letzten Jahre um unsere Finanzen gekümmert haben. In all den 16 Jahren, welche die Kolloid-Gesellschaft nunmehr besteht, haben wir Dank Ihrer Vorsorge trotz Inflation und Krisen aller Art niemals finanzielle Schwierigkeiten, niemals ein Defizit gehabt. Wir sind glücklich, daß wir Sie auch weiterhin als unseren Schatzmeister haben können. Ohne die Mitarbeit solcher Idealisten wie Sie — und auch Dr. Erbring — würde die Kolloid-Gesellschaft nicht so gesund und kräftig dastehen, wie sie es heute tut.

Zu den erfreulichsten Pflichten des Vorsitzenden unserer Gesellschaft gehört die Bekanntgabe der Verleihung des Leonard-Preises, der höchsten Auszeichnung unserer Gesellschaft. Aus besonderen Gründen werde ich mir erlauben, diesen kleinen Festakt nicht sofort, sondern erst heute Nachmittag abspielen zu lassen. Wir wollen vielmehr jetzt die geschäftlichen Angelegenheiten

als erledigt ansehen und den wissenschaftlichen Teil unserer heutigen Sitzung beginnen.

Bevor wir in Deutschland an eine Arbeit dieser Art gehen, ist es uns ein Bedürfnis, des Führers zu gedenken. Ich bitte sich zu erheben: Dem Führer und Reichskanzler Großdeutschlands: Sieg Heil! —

M. D. u. H.! Es ist üblich, daß der Vorsitzende oder derjenige, der für die Wahl des Hauptthemas der Versammlung, für die Auswahl der Vorträge usw. verantwortlich ist, auch einige einleitende Worte über die wissenschaftliche Bedeutung der Themawahl spricht. Ich bitte Sie, sich indessen keinerlei Befürchtungen hinzugeben. Ich werde Ihnen ganz bestimmt nicht die Zeit wegnehmen durch Aufzählung einer Reihe allgemeiner Trivialitäten etwa über die „Bedeutung der Kolloidwissenschaft für die biologisch-medizinischen Wissenschaften". Es gibt wohl keinen unter uns, der von dieser Bedeutung nicht irgendwie überzeugt wäre. Ich möchte vielmehr Ihre Aufmerksamkeit kurz auf folgende Punkte lenken:

1. Die Zeit allgemeiner Betrachtungen über die Anwendbarkeit der Kolloid-Wissenschaft auf Biologie und Medizin ist endgültig vorbei. Eine Versammlung, die nur dies allgemeine Thema zum Gegenstand ihrer Verhandlungen machen wollte, würde mir schon im Ansatz als überholt erscheinen. Wenn wir unseren wissenschaftlichen Kredit auf dem Gebiete der kolloidchemischen Analyse biologischer Probleme nicht verlieren wollen, dann müssen wir uns nunmehr und in den kommenden Jahren mit Spezialfragen beschäftigen. Spezielle Anwendungen der Kolloidwissenschaft auf biologische Probleme müssen wir jetzt so sorgfältig und so quantitativ wie möglich untersuchen und diskutieren. Extensive Arbeit ist überreichlich, intensive Arbeit noch zu wenig geleistet worden. Dementsprechend haben wir auch für heute und morgen nur eine Auswahl, eigentlich eine ziemlich willkürliche Auswahl solcher Spezial-Probleme getroffen, über die wir uns von Sachverständigen berichten lassen und über die wir dann diskutieren wollen.

2. Wie Sie wissen, gibt es innerhalb der Kolloidchemie verschiedene theoretische Ausgangspunkte. Ein geladenes Teilchen von kolloiden Dimensionen wird z. B. von vielen Fachgenossen als ein gewöhnliches Ion, allerdings mit gewissen Anomalien behaftet, angesehen. Andere Forscher gehen aus von der Vorstellung, daß ein solches Teilchen besser als ein kleiner Kondensator mit starker Krümmung aufgefaßt werden sollte. Um ein anderes Beispiel zu nennen: Manche Forscher nennen ein Eiweißteilchen ein Molekül, andere ein Mizell. Entsprechend diesen verschiedenen Ausgangspunkten gibt es leider auch verschiedene Nomenklaturen. Ich möchte nun vorschlagen, daß wir uns durch diese verschiedenen Nomenklaturen nicht irre machen lassen. Die nomenklatorischen Fragen sind wirklich nicht von ausschlaggebender Wichtigkeit. Allen Forschungsrichtungen in der Kolloidchemie gemeinsam ist das Ziel, die Erscheinungen in Systemen mit kolloiden Diskontinuitäten so genau und so umfassend wie möglich experimentell und theoretisch beherrschen zu lernen. So lange wir nicht eine allgemein anerkannte kolloidchemische Nomenklatur haben, wollen wir nicht Zeit verschwenden auf solche Fragen wie: Ist ein Eiweißteilchen ein Molekül oder Mizell usw. Ich sehe auch keinen Fortschritt der Erkenntnis darin, wenn man etwa neuerdings versucht, einige Kapitel der Kolloidchemie abzutrennen und in einen scheinbaren Gegensatz zu anderen Kapiteln zu stellen dadurch, daß man diese Einzelkapitel nunmehr „makromolekulare Chemie" nennt, statt „Kolloidchemie, Kapitel: Eukolloide". Ich schlage also vor, auf Diskussionen über derartige Fragen heute und morgen zu verzichten.

3. Schließlich aber möchte ich Ihre Aufmerksamkeit noch auf folgende interessante Tatsache lenken: Wir stimmen heute alle darin überein, daß die Kolloidwissenschaft ein Zweig der physikalischen Chemie ist. Ebenso sicher, aber keineswegs ebenso allgemein gewürdigt, ist die andere Tatsache, daß keineswegs alle Kolloidforscher zünftige Physikochemiker sind oder waren. Wir finden unter den Klassikern der Kolloidwissenschaft den Botaniker Nägeli, den Physiologen Ludwig, den Pharmakologen Hofmeister, den Zoologen Bütschli, den Botaniker Reinke, den Zoologen Hardy, den Botaniker Ambronn, um nur ältere Forscher zu nennen, und viele andere Forscher, die aus Biologie und Medizin kommend, zu wesentlichen Förderern der Kolloidwissenschaft wurden. So ist dies aber auch heute noch. Wir werden heute und morgen nicht nur Physikochemiker und Chemiker, sondern auch Zoologen, Botaniker und Mediziner der verschiedensten Fächer reden hören. Dabei werden die Kollegen aus den anderen Fakultäten uns keineswegs nur Probleme bringen, sondern zum Teil auch Ergebnisse, die für die reine Kolloidwissenschaft, und damit für die physikalische Chemie selbst von großer Wichtigkeit sind.

Woher kommt diese auffällige Beteiligung der Biologen und Mediziner an unserer Wissen-

schaft? Zunächst ist sie natürlich ein demonstrativer Beweis für die Richtigkeit der These, daß eine kausale Biologie ohne Kolloidchemie nicht durchführbar ist. Sodann zeigt sie aber folgendes: Die Biologen können und wollen nicht immer so lange warten, bis die physikalisch-chemischen Wissenschaften diejenigen Kapitel genügend entwickelt haben, welche die Biologen brauchen. Die Biologen gehen dann selbst hinein nicht nur in die Kolloidchemie, sogar noch viel weiter, bis in die Optik, z. B. der Doppelbrechung, — denken Sie an die Arbeiten von Ambronn, W. J. Schmidt und Frey-Wyssling —, ja bis in die Hydrodynamik — denken Sie an die sogen. Strukturviskosität, die von dem Mediziner R. Hess zum ersten Male einwandfrei nachgewiesen wurde. Die Biologen gehen dann selbst hinein in diese anderen Wissenschaftsgebiete, um sich selbst die Aufklärung zu erarbeiten, die ihnen nicht fertig geliefert werden konnte.

Das ist natürlich nicht etwa als Vorwurf gegenüber den physikalisch-chemischen Wissenschaften aufzufassen. Wer z. B. die Entwicklung der physikalischen Chemie der letzten 20 Jahre überblickt, weiß, daß das Hauptinteresse in Richtungen lag, die, so wichtig diese Forschungsrichtungen in anderer Hinsicht auch sind, oft nur wenig mit Anwendungen auf die Biologie zu tun hatten. Niemand kann einer Wissenschaft ihre Entwicklungsrichtung vorschreiben. Niemand kann aber auch ihre Grenzen gegenüber anderen Wissenschaften sperren. Das Wort „Zuständigkeit", das wir gelegentlich in diesem Zusammenhang hören, ist hier sehr wenig angebracht. „Zuständig" für eine Wissenschaft sind die Männer, die sie machen, und die Organisationen, die sie pflegen und entwickeln, gleichgültig woher sie kommen. Das ist die einzige Deutung des Begriffes „Zuständigkeit", die ich anerkenne.

Aber ich will wirklich hier nicht etwa schelten. Dazu ist der Anlaß unserer heutigen Zusammenkunft ein viel zu vergnüglicher. Diese besonders enge, ja sogar persönliche Beziehung zwischen Kolloidchemikern, Biologen und Medizinern scheint mir auch eine besonders günstige Voraussetzung zu sein für die Vielseitigkeit und Fruchtbarkeit unserer Verhandlungen und Diskussionen. Ich glaube Ihnen versprechen zu können, daß wir uns jedenfalls nicht langweilen werden. —

Ich bitte nun, das erste und einzige Ehrenmitglied unserer Gesellschaft, zugleich auch einen ihrer Mitbegründer vor 16 Jahren, Herrn Svedberg, das Wort zu nehmen.

1. Vortrag des Herrn The Svedberg-Upsala: Über die Ergebnisse der Ultrazentrifugierung und Diffusion für die Eiweißchemie.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Schneider-Dresden, Wöhlisch, Tiselius, Seelich-Kiel, Manegold.

2. Vortrag des Herrn A. Tiselius-Upsala: Elektrophoretische Messungen am Eiweiß.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Teunissen-Leiden, Schmidt-Marburg, Mutzenbecher-Höchst, v. Hahn-Hamburg.

3. Vortrag des Herrn W. J. Schmidt-Gießen: Polarisationsoptische Analyse eines Lipoid-Eiweiß-Systems, erläutert am Außenglied der Sehzellen.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Frey-Wyssling, Kratky, Küntzel.

4. Vortrag des Herrn A. Frey-Wyssling: Die Mizellarlehre, erläutert am Beispiel des Faserfeinbaus.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Ostwald, Schmidt-Gießen, Jayme-Darmstadt.

5. Vortrag des Herrn P. H. Teunissen-Leiden: Ionenreihen in der Kolloidchemie und Biologie.

An der Aussprache beteiligt sich Herr Manegold.

Schluß der Sitzung: 13.15 Uhr.

Anwesend: über 300 Personen.

Die Teilnehmer vereinigen sich zu einem gemeinsamen Frühstück im Hochschulhaus, Schellingstr. 9, zu dem die Kolloid-Gesellschaft alle Teilnehmer eingeladen hat.

2. Sitzung

am Freitag, den 16. September 1938, im großen Hörsaal des Neubaus der Technischen Hochschule. Beginn 14.45 Uhr.

Vorsitzender: Herr Ostwald.

1. Vortrag des Herrn A. Imhausen-Witten: Untersuchungen an Seifen aus synthetischen Fettsäuren.

An derAussprache beteiligen sich die Herren Keunecke-Oppau, Ostwald, Seelich-Kiel, Lange-Erlangen, Stadlinger-Köthen, Flammer-Heilbronn, König-Karlsruhe.

Herr Ostwald: M. D. u. H.! Ich habe die Freude, nunmehr die Verleihung des diesjährigen Leonard-Preises, der höchsten Auszeichnung unserer Gesellschaft, zu verkünden. Darf ich die Ehrenurkunde vorlesen:

Die Kolloid-Gesellschaft verleiht den Laura R. Leonard-Preis des Jahres 1938

Herrn Dr. **Max Samec,**

Professor an der Universität Laibach,

für seine mehr als 25jährige systematische Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Kolloidchemie der Stärke.

(Lebhafter Beifall). Lieber Herr Samec: Lange Jahre hindurch haben Sie in vorbildlicher Intensität sich in das Gebiet der Kolloidchemie der Stärke vertieft, immer wieder die neueren Entwicklungen der allgemeinen Kolloidchemie angewandt auf die Probleme der polymeren Kohlehydrate, unermüdlich haben Sie experimentiert und gemessen. Wenn man Ihre Arbeiten chronologisch durchsieht, findet man wirklich die Entwicklung der allgemeinen Kolloidchemie in ihnen widergespiegelt. Ihr Handbuch der Kolloidchemie der Stärke ist ein einmaliges und grundlegendes Werk. Es ist dem Vorstand der Kolloid-Gesellschaft wirklich nicht schwer geworden, sich für Sie zu entscheiden als den würdigsten Preisträger des diesjährigen Leonard-Preises, würdig Ihrer Vorgänger. Ich freue mich, Ihnen als erster gratulieren zu dürfen (erneuter Beifall).

Da ich Ihre große Bescheidenheit kenne, möchte ich vorschlagen, daß Sie Ihren unter den Einzelvorträgen angemeldeten Vortrag außer der Reihe gleich jetzt halten, damit Sie so Ihren Dank ein wenig leichter aussprechen können (Heiterkeit und erneuter Beifall).

Herr Samec dankt mit bewegten Worten und hält seinen Vortrag über: Kolloidchemie im Dienste der Stärkeforschung.

An der Aussprache beteiligt sich Herr Ostwald.

3. Vortrag des Herrn A. von Buzágh-Budapest: Über den Einfluß der Feinstruktur der Adsorptionsschichten auf die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen.

An der Aussprache beteiligt sich Herr Manegold.

Herr Prausnitz-Jena ladet die Teilnehmer zu dem am 3. und 4. Oktober in Jena stattfindenden Schott-Kurs ein.

Die Gesellschaft ladet die Teilnehmer zu einer Tasse Kaffee in den Räumen des Instituts ein.

4. Vortrag des Herrn Knöll-Frankfurt a. M.: Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure (Vorführung eines Films).

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Ostwald, Fricke, Seelich, Kieser, König, Manegold, Jung-Stuttgart.

5. Vortrag des Herrn W. Menke-Berlin: Über den Feinbau der Chloroplasten.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Teunissen, Frey-Wyssling, Schmidt-Gießen.

6. Vortrag des Fräulein L. Holzapfel-Berlin: Ergebnisse und Anwendung der Tieftemperatur-Forschung (Kryolyse) auf Kolloide.

An der Diskussion beteiligen sich die Herren Krausche, Schmidt-Marburg, Lange-Erlangen, Grünler-Dresden, Manegold, Ostwald, Albrecht-Dresden.

7. Vortrag des Herrn E. Sauer-Stuttgart: Untersuchungen über Schutzkolloide.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Samec, Krausche, Ostwald, Mutzenbecher, Manegold, v. Buzágh, Seelich.

Herr Ostwald weist auf das Zusammensein im Hindenburgbau, abends 20.30 Uhr, hin und schließt die Sitzung.

Schluß der Sitzung: 19.00 Uhr.

Anwesend: etwa 250 Personen.

Zwangloses Zusammensein

der Teilnehmer im Festsaal des Hindenburgbaus (Großgaststätten Gebr. Greiner), gegenüber dem Hauptbahnhof, am Freitag, den 16. September 1938, 20.30 Uhr.

Es erschienen etwa 100 Personen.

3. Sitzung

am Sonnabend, den 17. September 1938, im großen Hörsaal des Neubaus der Technischen Hochschule. Beginn 9.05 Uhr.

Vorsitzender: Herr Ostwald.

1. Vortrag des Herrn J. Spek-Heidelberg: Das p_H in der lebenden Zelle.

An derAussprache beteiligen sich die Herren Rondoni, Ostwald, Manegold, Erbring, Frl. Schmidtmann.

2. Vortrag des Herrn H. Bennhold-Hamburg: Die Kolloide des Blutes in ihrer funktionellen Bedeutung für das Transportgeschehen im Organismus.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Tiselius, Aschoff, E. Hoffmann-Bonn, Schulemann-Bonn.

3. Vortrag des Herrn E. Wöhlisch-Würzburg: Die Blutgerinnung als kolloidchemisches Problem.

Die Aussprache wird verschoben bis nach dem Vortrag Lampert.

4. Vortrag des Herrn K. Apitz-Berlin: Pathologische Physiologie der Blutgerinnung.

Aussprache wird verschoben bis nach dem Vortrag Lampert.

5. Vortrag des Herrn H. Lampert-Frankfurt a. M.: Die Bedeutung der Synärese für Entstehung und Behandlung von Embolie und Steinkrankheiten.

An der Aussprache der Vorträge Wöhlisch, Apitz, Lampert beteiligen sich die Herren Küntzel, Aschoff, Manegold, Wöhlisch, Frl. Schwandtke, Rondoni, Erbring.

Schluß der Sitzung: 12.40 Uhr.

Anwesend: über 300 Personen.

Die Teilnehmer vereinigen sich zu einem gemeinsamen Frühstück im Hochschulhaus, Schellingstr. 9, zu dem die Kolloid-Gesellschaft alle Teilnehmer eingeladen hat.

4. Sitzung

am Sonnabend, den 17. September 1938, im großen Hörsaal des Neubaus der Technischen Hochschule. Beginn 14.05 Uhr.

Vorsitzender: Herr Ostwald.

1. Vortrag des Herrn W. Schulemann-Bonn: Zur Bedeutung der Farbstoffe für die experimentelle Therapie von Infektionskrankheiten.

2. Vortrag des Herrn F. Lynen-München: Das Virusproblem vom chemischen Gesichtspunkt aus.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Butenandt, Wöhlisch, Krausche.

3. Vortrag des Herrn W. Schramek-Dresden: Über den Verlauf des Färbevorganges an Fasern aus regenerierter Zellulose.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Hermans-Ginneken, Weltzien, Löbering.

4. Vortrag des Herrn J. Löbering-Innsbruck: Über ein Viskosimeter zur Untersuchung von Strahlenwirkungen auf Sole.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Manegold, Weigand-Freiburg, Gewehr-Freiburg, Marschall-Freiburg.

Die Gesellschaft ladet die Teilnehmer zu einer Tasse Kaffee in den Räumen des Instituts ein.

5. Vortrag des Herrn W. Philippoff-Berlin: Über die Bedeutung der Viskosität für die Erforschung des Baues von kolloiden Lösungen.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Ostwald und Manegold.

6. Vortrag des Herrn E. Manegold-Dresden: Eine Apparatur für differentiale und integrale katalytische Hydrierung.

7. Vortrag des Herrn H. A. Wannow-Leipzig: Über eine Methode zur Koagulationsbestimmung.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Samec, Ostwald.

8. Vortrag des Herrn K. Hoffmann-Leipzig: Elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidpartikeln bei hohen Feldstärken.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Lange-Erlangen, Schmidt-Stuttgart, Manegold, Hermans.

9. Vortrag des Herrn W. Moll-Dortmund: Untersuchungen über die Quellung und Löslichkeit hochmolekularer Stoffe.

An der Aussprache beteiligen sich Herr Lange und Fräulein Holzapfel.

10. Vortrag des Herrn H. Erbring-Leipzig: Untersuchungen über die Stabilität von Organosolen.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Lange, Manegold, Marschall-Freiburg.

Herr Ostwald schließt die Versammlung mit folgenden Worten:

M. D. u. H.! Bevor ich unsere Versammlung schließe, möchte ich im Namen der Hörer den Rednern danken, und umgekehrt im Namen der Redner auch den Hörern für ihre Aufmerksamkeit. Ich denke, jeder von uns hat etwas mit nach Hause zu bringen. Aber ich glaube auch nicht, daß nunmehr jemand in Abrede stellen wird, daß auch derjenige Teil der physikalischen Chemie, den wir Kolloidwissenschaft nennen, notwendig ist für die Analyse biologisch-medizinischer Probleme, so notwendig wie nur irgendein anderer Teil der Chemie.

Bevor wir auseinandergehen, möchte ich Ihnen noch folgende Mitteilungen machen:

Unsere Hauptversammlungen haben in der Regel alle zwei Jahre stattgefunden. Unsere amerikanischen Fachgenossen tagen jedes Jahr zweimal, gelegentlich zusammen mit den Biologen sogar dreimal. Es ist im Vorstandsrat der Plan erörtert worden, wieder häufiger zu tagen. Findet dieser Plan Ihre Zustimmung? (Lebhafter Beifall.) Wir denken daran, abwechselnd umfangreichere Hauptversammlungen und kleinere Diskussionsversammlungen abhalten zu wollen. Näheres über diesen Plan werden Sie seiner Zeit aus den „Mitteilungen" der Kolloid-Zeitschrift erfahren.

Ich habe schon daran erinnert, daß die Kolloid-Gesellschaft etwa 40 Proz. ausländische Mitglieder zählt. Es ist Ihnen ferner bekannt, daß in England und in den USA. ähnliche Organisationen wie die Kolloid-Gesellschaft bestehen. Wir stehen mit diesen Organisationen in durchaus freundschaftlichen Beziehungen, wovon ich mich persönlich in den letzten Jahren mehrfach überzeugen konnte. Ja vor wenigen Wochen ist mir von englischer Seite aus der Vorschlag gemacht worden, ob die englische und die deutsche Kolloid-Gesellschaft nicht einmal zusammen tagen woll-

ten (Beifall). Ich habe selbstverständlich diesen Vorschlag prinzipiell begrüßt, und Sie werden ebenfalls über die weitere Entwicklung dieser Angelegenheit durch die Kolloid-Zeitschrift unterrichtet werden.

M. D. u. H.! Wir haben diese zwei Tage in einer Atmosphäre schweren politischen Wetters gearbeitet. Das ist der Kolloid-Gesellschaft nichts Neues. Vor 15 Jahren tagten wir in Jena zur Zeit der Kommunistenunruhen, und während wir arbeiteten, ritten Militärpatrouillen auf der Straße an den Fenstern unseres Hörsaales vorbei. Wir deutschen Kolloidchemiker kennen genau unsere Pflichten. Zu diesen Pflichten gehört nicht nur augenblickliches Bereitsein, wenn wir von Führer und Vaterland gerufen werden. Zu diesen Pflichten gehört auch: Weiterarbeiten, intensives Weiterarbeiten, bis wir gerufen werden. Das haben wir getan, und wir haben dies richtig gemacht.

So wollen wir auch weiter arbeiten, bis wir uns das nächste Mal wiedersehen.

Ich schließe die Versammlung. Es lebe die Kolloidwissenschaft! Es lebe der Führer! Sieg Heil!

Herr Schmidt-Gießen dankt dem Vorsitzenden mit folgenden Worten:

M. D. u. H.! In Ihrer aller Namen glaube ich zu handeln, wenn ich unserem verehrten Vorsitzenden, Herrn Professor Ostwald, und seinen Mitarbeitern im Vorstand den herzlichen Dank der Versammlung zum Ausdruck bringe für alles, was uns hier geboten wurde; insbesondere auch möchte ich den Dank der Gäste abstatten, denen es vergönnt war, an dieser Tagung teilzunehmen. Denn, wenn sie so anregend und erfolgreich verlief, ist das nicht nur das Verdienst von Vortragenden und Diskussionsrednern, sondern auch des Vorstandes, der nach jeder Richtung hin mustergültig vorgearbeitet hatte.

Nicht selten wird der deutschen Wissenschaft zum Vorwurf gemacht, sie verliere sich in Einzelfragen. Eindringende Untersuchung bis in das Letzte und Kleinste wird für alle Zeit eine unerläßliche Forderung an naturwissenschaftliche Arbeit bleiben, und dafür legten auch Mitteilungen auf dieser Versammlung vielfältig Zeugnis ab. Aber nicht minder wichtig ist die Synthese, das Zusammenschweißen der Ergebnisse, die von den einzelnen Forschern und den verschiedenen Fächern beigebracht werden. Gerade diese Seite im Leben der Wissenschaft scheint mir von der Kolloidgesellschaft vorbildlich gepflegt zu werden: hier finden sich Physik und Chemie, Biologie und Medizin in Theorie und Anwendung einträchtig zusammen.

Besonders erfreulich war auch der Eindruck, den die persönliche Fühlungnahme der Teilnehmer darbot: in aufschlußreichem Gespräch sah man Alt und Jung, den Universitätslehrer und den Praktiker beieinander — im Kleinen ein Bild der Volksgemeinschaft!

Schluß der Sitzung: 19.03 Uhr.

Anwesend: etwa 200 Personen.

Über die Ergebnisse der Ultrazentrifugierung und Diffusion für die Eiweißchemie.

Von The Svedberg (Upsala). (Eingegangen am 16. September 1938)

Sedimentationsmessungen in der Ultrazentrifuge, kombiniert mit Diffusionsmessungen, ermöglichen Schlüsse auf Molekulargröße und molekulare Zusammensetzung einer Eiweißlösung. Die experimentellen und theoretischen Grundlagen dafür habe ich 1925 in der Kolloid-Z. erörtert (42) und auf Veranlassung unseres Vorsitzenden, Herrn Wo. Ostwald, schon zweimal (40, 41) die Resultate von Messungen an Eiweißlösungen in derselben Zeitschrift mitgeteilt.

Bei dieser Gelegenheit genügt es wohl, an die Grundformeln nur kurz zu erinnern. Die auf Einheit Zentrifugalkraft und auf Wasser von 20° C reduzierte Sedimentationsgeschwindigkeit wird als Sedimentationskonstante s bezeichnet. In Kombination mit der Diffusionskonstante D dient dieselbe zur Berechnung des Molekulargewichts laut folgender Gleichung (42, 44)

$$M_s = \frac{RTs}{D(1 - V\varrho)}, \qquad (1)$$

wo R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, V das partielle spezifische Volumen der gelösten Substanz und ϱ die Dichte der Lösung bedeutet.

Die Kombination von Sedimentation und Diffusion kann auch implizite vorgenommen werden, und zwar durch Bestimmung des Sedi-

mentationsgleichgewichtes. Das Molekulargewicht erhält man dann aus der Formel (42, 43)

$$M_e = \frac{2\,RT\,\ln\,c_2/c_1}{(1 - V\varrho)\,\omega^2\,(x_2^2 - x_1^2)}, \qquad (2)$$

wo c_2 und c_1 die Konzentrationen an zwei Punkten im Abstande x_2 und x_1 von der Rotationsachse sind, und ω die Winkelgeschwindigkeit bedeutet. Genaue Messungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß die beiden Methoden identische Werte liefern, d. h. daß $M_s = M_e$.

In vielen Fällen genügt die Messung der Sedimentationskonstante für die Charakterisierung einer Molekelart. Besonders bei der Analyse einer Mischung wird man sich meistens mit der Sedimentationskonstante der verschiedenen Komponenten begnügen, weil die Messung von Diffusionskonstanten in einer Mischung mehrerer Molekelarten sehr schwierig ist.

Der molare Reibungskoeffizient f kann aus s und M_e oder aus D folgenderweise berechnet werden (40, 44)

$$f_s = \frac{M_e\,(1 - V\varrho)}{s}, \qquad (3)$$

$$f_d = \frac{RT}{D}, \qquad (4)$$

f_s und f_d haben sich als gleichgroß erwiesen.

Für ein sphärisches Teilchen vom selben Gewicht ist der folgende Reibungskoeffizient zu erwarten

$$f_0 = 6\,\pi\,\eta\,N\left(\frac{3\,MV}{4\,\pi\,N}\right)^{1/3}, \qquad (5)$$

wo η die Viskosität des Lösungsmittels und N die Avogadro'sche Konstante bedeuten.

Das Verhältnis f/f_0 ist für nicht-solvatisierte Teilchen ein Maß der Abweichung von der sphärischen Gestalt (50). Dabei wird in den Begriff „Gestalt" auch die Oberflächenbeschaffenheit des Teilchens einbezogen.

Die Meßmethodik der Ultrazentrifugierung ist schon in der Kolloid-Z. (41) und anderswo (16, 17, 18, 49) beschrieben worden. Die neuesten Verbesserungen werden in einer vom Verlag Steinkopff demnächst zu publizierenden Monographie mitgeteilt (3a). Eine für unsere Zwecke sehr geeignete Diffusionsmethode ist von O. Lamm ausgearbeitet worden. Auch diese ist in der Kolloid-Z. (29) und anderswo (16) veröffentlicht worden. Es sei nur daran erinnert, daß das Auflösungsvermögen der Ultrazentrifuge, eine Größe die proportional zu $\omega^2 x h$ ist (wo h die Höhe der Lösungssäule bedeutet), jetzt hoch genug ist, um zwei Eiweißkörper mit z. B. $M = 20000$ und $M = 40000$ zu trennen (18). Die niedrigste Sedimentationskonstante, welche noch sicher bestimmt werden kann, ist etwa $1{,}5 \cdot 10^{-13}$. Die Zellen der Ultrazentrifuge fassen nur 0,2—1,0 cm³, so daß nur geringe Substanzmengen (1 bis 2 mg) für eine Bestimmung notwendig sind. Auch die Diffusionszelle ist neuerdings von O. Lamm zu einer Mikroapparatur ausgebildet worden (16). Die Genauigkeit der Sedimentationskonstanten beträgt etwa 2—3 Proz., der Diffusionskonstanten etwa 2—3 Proz. und der Molekulargewichte 5—10 Proz. Im folgenden werden alle s in Einheiten von 10^{-13} und alle D in Einheiten von 10^{-7} ausgedrückt.

* * *

Als erstes Fundamentalresultat der Sedimentations- und Diffusionsmessungen dürfte die Erkenntnis der molekularen Homogenität und Wohldefiniertheit der löslichen Eiweißkörper gelten können. Die Lösung eines Proteins ist entweder monodispers, d. h. enthält eine einzige Molekelart, oder pauzidispers, d. h. enthält einige wenige Molekelarten. Polydispersität kommt hauptsächlich bei künstlich veränderten (denaturierten) Proteinen vor. Als zweites Hauptergebnis rechne ich die Erkenntnis der Labilität der Proteinsysteme und der eigentümlichen, wohldefinierten Dissoziations- und Assoziationsreaktionen, welche hier obwalten. Letztere sind sicherlich von großer physiologischer Bedeutung. Als drittes Hauptergebnis darf wohl die Entdeckung gewisser Regelmäßigkeiten unter den Molekulargewichten der Proteine bezeichnet werden, welche auf eine gemeinsame Aufbauanlage der Proteinmolekeln deuten.

Die obenerwähnten Resultate (39) werde ich jetzt an Hand einiger Beispiele, die den Gruppen der bestuntersuchten Eiweißkörper entnommen werden, zu beleuchten versuchen.

Großes Interesse kommt den respiratorischen Proteinen zu, nicht allein wegen ihrer physiologischen Wichtigkeit, sondern auch unter physikochemischem Gesichtspunkte. Die Respiration ist von zweierlei Art — zellulare oder innere und äußere im Blut lokalisierte Atmung — wir unterscheiden demgemäß zwischen respiratorischen Zellproteinen und respiratorischen Blutproteinen.

Drei bei der zellularen oder inneren Respiration tätige Proteine und ein diesen nahestehendes Enzym sind zur Untersuchung gekommen, nämlich Keilin's Cytochrom C, Warburg's gelbes Enzym und Myoglobin (oft Muskelhämoglobin genannt) sowie Katalase (Tabelle I). Von diesen sind vielleicht lediglich die beiden ersten sowie Katalase wahre respiratorische Zellproteine, die an den enzymatischen Oxydations-

Tabelle I.
Respiratorische Zellproteine.

Proteine	s_{20}	D_{20}	M_s	M_e	f/f_0
Cytochrom C .	1,89	10,13	15 600	—	1,3
Gelbes Enzym	5,76	6,28	82 800	77 800	1,2
CO-Myoglobin	2,04	11,25	17 200	17 500	1,1
Katalase . . .	11,3	4,1	248 000	—	1,3

Reduktionsvorgängen beteiligt sind. Myoglobin ähnelt mehr den Blutpigmenten, insofern als es Sauerstoff längs einer Dissoziationskurve aufnimmt und abgibt. Wahrscheinlich dient es als Sauerstoffbehälter für den Organismus. Zytochrom C und Myoglobin, die beide in ihrer prostetischen Gruppe Eisen enthalten, haben fast das gleiche Molekulargewicht (26, 31, 52) von 17000. Dieses ihr Molekulargewicht ist gleich dem des Lampetra-Erythocruorins und dem vierten Teile des normalen Hämoglobins von Wirbeltieren. Katalase hat ein Molekulargewicht viermal so hoch wie das Hämoglobin (37). Der Eisengehalt ist aber nur ein Viertel dieses Eiweißkörpers und die Katalasemolekel enthält deshalb ebenso wie die Hämoglobinmolekel 4 Eisenatome. Das gelbe Enzym enthält nur eine prostetische Gruppe (Laktoflavinmonophosphorsäure) pro Molekel; sein Molekulargewicht ist etwas höher als das des Hämoglobins (15).

Die bei der äußeren Atmung tätigen Proteine — die respiratorischen Blutproteine — sind zahlreich, und man hat viele von ihnen untersucht (9, 48). Sie zerfallen in vier Klassen, nämlich rote Pigmente (Erythrocruorine, Hämoglobine), grüne Pigmente (Chlorocruorine), blaue Pigmente (Hämozyanine) und Pigmente von rotbrauner Farbe (Hämerythrine). Die beiden ersten Klassen haben ähnliche prosthetische Gruppen mit Eisengehalt und führen den Namen hämatische Chromoproteine. Pro Eisenatom wird eine Molekel Sauerstoff aufgenommen. Die dritte Klasse hat eine kupferhaltige prosthetische Gruppe, und diese Proteine nehmen Sauerstoff nach dem Verhältnis: eine Molekel Sauerstoff auf zwei Atome Kupfer auf. Die prosthetische Gruppe der vierten Klasse, der Hämerythrine, enthält Eisen, wie die Proteine der beiden ersten Klassen, jedoch beträgt das Sauerstoffbindungsvermögen nur eine Molekel Sauerstoff auf drei Atome Eisen.

Einer der auffallendsten Punkte ist die Tatsache, daß kleine Sedimentationskonstanten, und deshalb vergleichsweise niedrige Molekulargewichte, lediglich (mit einer Ausnahme) bei in Blutkörperchen eingelagerten Pigmenten gefunden wurden, während die im Plasma gelöst vorkommenden respiratorischen Proteine durch hohe Sedimentationskonstanten, folglich große Molekulargewichte ausgezeichnet sind. Bei allen Vertebraten, mit Ausnahme der zur untersten Klasse, den Zyklostomata, gehörigen Arten, enthalten die Korpuskeln ein Pigment von demselben Molekulargewicht 68000 (Hämoglobin) mit vier Atomen Eisen pro Molekel. Das Protein der Zyklostomata-Korpuskeln hat ein Molekulargewicht von nur einem Viertel von dem des Hämoglobins, und gewisse Invertebraten haben Korpuskelerythrocruorin von nur der Hälfte des Hämoglobingewichtes (48). Das Säugetierhämoglobin spaltet sich, bei Zugabe gewisser Aminoverbindungen wie Harnstoff, Azetamid, Formamid, umkehrbar in Halbmolekeln (35, 36). Erathrocruorine von hohem Molekulargewicht treten im Blutplasma der Crustacee Daphnia ($M = 400\,000$), der Schnecke Planorbis ($M = 1\,600000$) und gewisser Würmer, Arenicola, Lumbricus (Regenwurm) ($M = 3200000$) auf.

Unter der Annahme, daß für alle Typen von Erythrocruorinen der Eisengehalt der gleiche ist wie für Hämoglobin, sind die wahrscheinlichsten Werte für die Molekulargewichte der verschiedenen roten Pigmente und deren Dissoziationsprodukte berechnet worden (Tabelle II).

Tabelle II. Sedimentationskonstanten und Molekulargewichte der roten Blutproteine.

Zahl der Hämingruppen pro Molekel	s_{20}	Molekulargewichte	
		nach Ultrazentrifugenmessungen	aus der Zahl der Hämingruppen pro Molekel
1	1,9	18 100	17 250
2	3,5	34 500	34 500
4	4,4	68 000	69 000
(8)*)	(7,1)*)	(150 000)*)	138 000
(16)*)	(11,6)*)	(290 000)*)	280 000
24	16,3	400 000	420 000
(48)*)	(22,4)*)	(780 000)*)	840 000
96	33,7	1 590 000	1 680 000
192	57,4	3 000 000	3 360 000
	60,9	3 040 000	

*) Nur als Dissoziationsprodukt bekannt.

Den Eisengehalt der Erythrocruorine hat man noch nicht analytisch bestimmt, die verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen den beiden letzten Kolumnen der Tabelle II ist jedoch eine Stütze für die Hypothese, daß das Molekulargewicht der Erythrocruorine ein einfaches Multiplum (1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 96, 192) einer eine Hämingruppe enthaltenden Einheit ist.

Die Hämozyanine bilden eine interessante Klasse mit einer Anzahl innerer Zusammenhänge (9). Die Molekulargewichte der Hämozyaninmoleküle, wie sie im Blute gewisser Arten gefunden wurden, sind immer einfache Multipla der niedrigsten wohldefinierten Komponente. So besteht für Malacostraca das Verhältnis 1:2 und bei den Gastropoden 2:8:16:24. Überdies scheinen die Gewichte aller gutdefinierten Hämozyaninmolekeln einfache Multipla des niedrigsten von ihnen zu sein. In den meisten Fällen stehen die Hämozyaninkomponenten einer bestimmten Art durch umkehrbare, p_H-abhängige Dissoziations-Assoziationsvorgänge in Zusammenhang. Bei bestimmten p_H-Werten greift eine tiefgehende Veränderung von Zahl und Mengenverhältnis der Bestandteile Platz. Die für das Zustandekommen der Reaktion erforderliche Verschiebung von p_H macht nicht mehr als einige Zehntel der Einheit aus. Die den Zusammenhalt der spaltbaren Teile der Molekel bewirkenden Kräfte müssen also sehr schwach sein.

Als Beispiele für die Abhängigkeit eines Proteins vom p_H seien die Stabilitätsdiagramme der Hämozyanine von Helix pomatia, Helix arbustorum, Helix nemoralis und Helix hortensis angeführt (Fig. 1).

Im Falle von Helix pomatia und Helix nemoralis enthält das Protein am isoelektrischen Punkte lediglich eine Komponente, dagegen finden sich im Hämozyanin von Helix arbustorum und Helix hortensis zwei Bestandteile im isoelektrischen Gebiet. Vermindert oder vergrößert man p_H, so werden Punkte erreicht, wo eine sehr geringe Änderung des p_H eine große Veränderung des molekularen Zustandes bewirkt. Die ursprüngliche Molekel von Helix pomatia, vom Gewicht 6740000 ($s = 98{,}9$), zerfällt schrittweise in Hälften ($s = 62{,}0$), Achtel ($s = 16{,}0$) und Sechzehntel ($s = 12{,}1$). Die Produkte der p_H-Dissoziation stellen vollkommen homogene Komponenten dar. Die Gegenwart zweiwertiger Ionen ($Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$) verursacht beträchtliche Änderung im Stabilitätsdiagramm des Hämozyanins von Helix pomatia. Das erste Anzeichen dieser interessanten Erscheinung lieferten Messungen des Tyndall-Effektes (5). Eine Analyse mit der Ultrazentrifuge (8) hat ergeben, daß nach Zufügung von 0,01 molarem Kalziumchlorid die Dissoziation auf der alkalischen Seite des isoelektrischen Punktes nicht merklich wird, bevor ein p_H von ungefähr 9,5 erreicht ist, wo dann die Aufspaltung der Molekel in Hälften und Achtel erfolgt. Ohne Gegenwart von $Ca^{\cdot\cdot}$ beginnt der Zerfall bereits bei p_H 7,4.

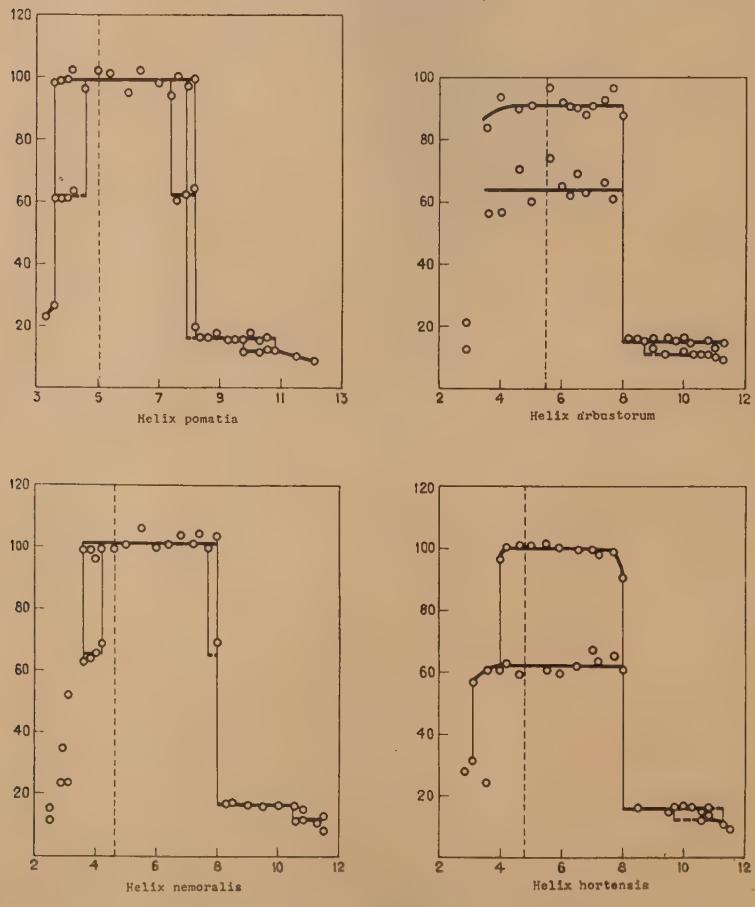


Fig. 1. p_H-Stabilitätsdiagramme von:
Helix pomatia, Helix arbustorum, Helix nemoralis, Helix hortensis.

Die Umkehrbarkeit des Dissoziations-Assoziationsvorganges unter dem Einfluß der Wasser-

stoffionenkonzentration geht aus dem folgenden Versuche hervor. Eine Lösung von Helix pomatia-Hämozyanin bei p_H 6,8 mit der Sedimentationskonstante 98,9 (Molekulargewicht 6740000) wurde auf p_H 8,0 gebracht, wo sie drei Komponenten mit den Sedimentationskonstanten 98,9, 62,0, 16,0 (Molekulargewichte 6740000, 3370000 und 842000) enthält. Dann wurde p_H auf 6,8 zurückgebracht und eine Sedimentationsanalyse ausgeführt. Es ergab sich, daß alle die Dissoziationsbruchstücke sich wieder zu der ursprünglichen Komponente von $s = 98,9$ (Molekulargewicht 6740000) vereinigt hatten.

Ganz neuerdings hat sich gezeigt, daß eine Hämozyaninmolekel durch Einwirkung von Ultraschallwellen und von ultraviolettem Licht gespalten werden kann (4, 44b). So wird Helixhämozyanin bei p_H 6 zum Teil in halbe Molekeln zerlegt. Dieser Vorgang scheint von der p_H-Dissoziation insofern abzuweichen, als Erniedrigung von p_H keine Wiedervereinigung der Halbmolekeln bewirkt.

Die Serumproteine gehören zu denjenigen, die besonders eingehend studiert worden sind, aber noch immer merkliche Schwierigkeiten bieten. Frühzeitige Sedimentationsuntersuchungen (21, 25) in der Ultrazentrifuge zeigten das Vorhandensein von zwei Hauptproteinkonstituenten mit $s = 4,5$ und 7,1 im verdünnten normalen Serum an, die der Albumin- ($s = 4,5$; $D = 6,5$; $M = 69000$) und Globulin- ($s = 7,1$; $D = 4,05$; $M =$ etwa 150000) Fraktion des Aussalzprozesses entsprechen, sowie eine geringere Menge einer schwereren Globulinkomponente mit $s = 18$. In pathologischen Seren treten oft ganz neue Komponenten neben den normalen auf.

Ein eingehendes Studium (20, 24, 25, 54) förderte eine Anzahl neuer Tatsachen zutage. Es wurde gefunden (20), daß in konzentriertem Serum ein Teil der Globulinmolekeln zerfiel und daß dieser Effekt wahrscheinlich der Wirkung des Serumalbumins zuzuschreiben war (25). Der Effekt ist für verschiedene Spezies nicht derselbe. In Fig. 2 werden Sedimentationsdiagramme für normales Serum von Mensch, Kuh und Pferd mitgeteilt. Im verdünnten Zustande zeigen alle drei das Maximum des normalen

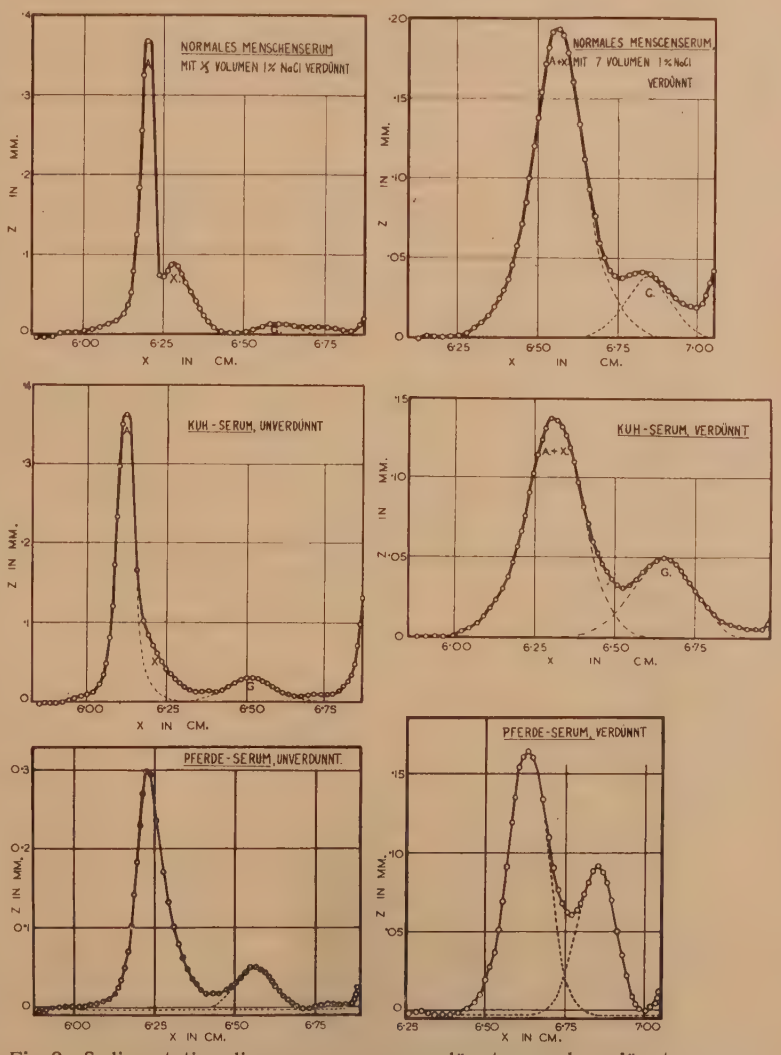


Fig. 2. Sedimentationsdiagramme von unverdünntem und verdünntem normalem Serum von Mensch, Kuh und Pferd (A. S. Mc Farlane).

Tabelle III. Molekülkonstanten der Eiweißkörper.

s_{20} = Sedimentations-Konstante in der Einheit 10^{-13}, reduziert auf Wasser und 20° C.
D_{20} = Diffusions-Konstante in der Einheit 10^{-7}, reduziert auf Wasser und 20° C.
M_s = Molekular-Gewicht nach Messung der Sedimentations-Geschwindigkeit und der Diffusion.
M_e = Molekular-Gewicht nach Messung des Sedimentations-Gleichgewichts.
M_{ber} = Molekular-Gewicht berechnet aus der Hypothese einfacher Multipla.
f/f_0 = Reibungsverhältnis.
$\frac{du}{dpH_0}$ = Verlauf der Beweglichkeitskurve in der Nähe des isoelektrischen Punktes.

Name	s_{20}	D_{20}	M_s	M_e	M_{ber}	f/f_0	Isoelektr. Punkt	$\frac{du}{dpH_0}\times 10^5$	Literatur
Erythrocruorin (Lampetra)	1,87	10,65	17 100	19 100		1,2	5,60	3,2	25, 31, 46
Laktalbumin α	1,9	10,6	17 500	—		1,2	5,12	6,7	22, 31
Cytochrom C	1,89	10,13	15 600	—	17 600	1,3	9,7	—	26, 53
Myoglobin	2,04	11,25	17 200	17 500		1,1	7,0	7,0	31, 51
Eiweißkörper aus Bacillus Phlei	1,8	10,2	17 000	—		1,2	—	—	33
Gliadin	2,0	6,72	26 000	—		1,6	—	—	1, 31
Hordein	2,0	6,5	27 500	—		—	—	—	32
Zein	1,9	4,0	35 000	—		—	—	—	58
Erythrocruorin (Arca)	3,46	—	—	33 600		1,0	—	—	46
Erythrocruorin (Chironomus)	2,00	—	—	31 400		1,6	5,40	3,6	25, 46
Laktoglobulin	3,12	7,27	41 800	37 900		1,2	5,19	11,9	22, 31
Pepsin	3,3	9,00	35 500	39 200		1,1	—	—	8, 28, 31
Insulin	3,47	8,20	40 900	35 100		1,1	—	—	34
Bence-Jones α	3,55	—	—	35 000	35 200 = 2 × 17 600	1,0	5,20	5,8	50, 55
Bence-Jones β	2,85	7,33	37 700	—		1,3	5,46	3,5	26, 31
Ovalbumin	3,55	7,76	43 800	40 500		1,1	4,55	10,4	19, 25
Eiweißkörper aus Menschentuberkulose-Bazillus	3,3	8,2	32 000	—		1,2	4,3	—	33
Concanavalin B	3,49	7,4	42 000	—		1,3	—	—	38
Crotoxin	3,14	8,6	30 000	—		1,2	—	—	10
CO-Hämoglobin (Pferd)	4,5	6,3	69 000	68 000		1,2	6,92	7,2	47, 56
CO-Hämoglobin (Mensch)	4,5	6,9	63 000	—		1,2	7,09	6,4	19, 25
Serumalbumin (Pferd)	4,5	6,17	70 200	66 900	70 400 = 4 × 17 600	1,2	4,80	9,1	21, 25, 31
Gelbes Ferment	5,76	6,28	82 800	77 800		1,2	5,22	6,4	15, 31
Concanavalin A	6,0	5,6	96 000	—		1,1	—	—	38
Canavalin	6,4	5,1	113 000	—	105 600 = 6 × 17 600	1,3	—	—	38
Serumglobulin (Pferd)	7,1	4,05	167 000	150 000		1,4	$\alpha\beta = 5{,}1$ $\gamma = 6{,}0$	—	8, 21, 54
Antipneumokokkus-Serumglobulin (Kaninchen, Affe)	6,9	4,14	157 000	—	140 800 = 8 × 17 600	1,4	Kaninchen 5,8	—	13, 57
Antipneumokokkus-Serumglobulin (Mensch)	7,4	3,60	195 000	—		1,5	—	—	14
Phycocyan (Ceramium, Spaltungskomp.)	6,2	4,58	131 000	146 000		1,4	4,85	10,2	7, 25, 31

Phycoerythrin (Ceramium)	12,0	4,00	290 000	292 000		1,2	4,25	14,2	7, 55, 56
Phycocyan (Ceramium, Hauptkomp.)	11,4	4,05	272 000	273 000		1,2	4,85	10,2	7, 25, 56
Edestin	12,8	3,93	309 000	—		1,2	—	—	31
Excelsin	13,3	4,26	294 000	—	282 000 = 16 × 17 600	1,1	—	—	31
Amandin	12,5	3,62	329 000	—		1,3	—	—	31
Katalase	11,3	4,1	248 000	—		1,3	—	-	37
Serumglobulin (Lampetra)	12,0	3,2	356 000	—		—	–	—	44 a
Erythrocruorin (Daphnia)	16,3	—	—	—		—	—	—	46
Hämozyanin (Pandalus)	17,4	—	—	397 000		1,1	—	—	9
Hämozyanin (Palinurus)	16,4	3,4	446 000	447 000		1,2	—		9, 31
Hämozyanin (Helix pomatia, Spaltungskomp.)	12,1	2,23	503 000	—	422 000 = 24 × 17 600	1,5	5,05	8,1	9, 31, 55
Hämozyanin (Busycon, Spaltungskomp.)	13,5	3,29	379 600	—		1,4	4,49	10,7	9, 25, 31
Hämozyanin (Eledone, Spaltungskomp.)	10,6	2,25	440 000	—		1,9	4,6	14	9, 25, 31
Urease	18,6	3,46	483 000	—		1,2	—	—	38
Thyroglobulin (Schwein)	19,2	2,65	628 000	650 000		1,5	4,58	11	12, 31
Hämozyanin (Nephrops)	24,5	2,79	820 000	—		1,2	4,64	13,3	9, 25, 31
Hämozyanin (Homarus)	22,6	2,78	752 000	803 000		1,3	4,95	18	9, 25, 31
Hämozyanin (Helix pomatia, Spaltungskomp.)	16,0	1,82	814 000	797 000		1,9	5,05	8,1	9, 23, 31
Hämozyanin (Helix nemoralis, Spaltungskomp.)	16,6	1,92	799 000	—	845 000 = 48 × 17 600	1,8	4,63	11,4	9, 23, 31
Antipneumokokkus-Serumglobulin (Pferd, Rind, Schwein)	18,0	1,65	920 000	—		2,0	Pferd 4,4 Rind 4,8 Schwein 5,1	—	13, 57
Erythrocruorin (Planorbis)	33,7	1,96	1 636 000	1 539 000		1,4	4,77	10,6	19, 23, 46
Hämozyanin (Calocaris)	34,0	—	—	1 329 000	1 690 000 = 96 × 17 600	1,2	—	—	9, 48
Hämozyanin (Octopus)	49,3	1,65	2 785 000	—		1,4	—	—	9, 30
Hämozyanin (Eledone)	49,1	1,64	2 790 000	–		1,4	4,6	14	9, 25, 31
Erythrocruorin (Arenicola)	57,4	—	—	3 000 000		1,3	4,56	16	23, 45
Chlorocruorin (Spirographis)	55,2	—	—	—		—	—	—	8
Hämozyanin (Rossia)	56,2	1,58	3 316 000	—	3 380 000 = 192 × 17 600	1,4	–	—	9, 31
Erythrocruorin (Lumbricus)	60,9	1,81	3 140 000	2 946 000		1,2	5,28	12,6	25, 31, 45
Hämozyanin (Helix pomatia, Hauptkomp.)	98,9	1,38	6 630 000	6 680 000		1,2	5,05	8,1	9, 31, 55
Hämozyanin (Busycon, Hauptkomp.)	101,7	—	—	—	6 760 000 = 384 × 17 600	1,2	4,49	10,7	9, 25
Hämozyanin (Busycon, Aggregationsprodukt)	130,4	—	—	–		1,2	4,40	10,7	9, 25

Albumins und Globulins, wobei der Globulingehalt in der Reihenfolge: Pferd, Kuh, Mensch abnimmt. In den unverdünnten Seren ist das Globulinmaximum stark abgeschwächt, und es erscheint in einem der Diagramme (Menschenserum) ein neues Maximum (die „x-Komponente"), welches wahrscheinlich halben Molekeln des Globulins entspricht. Bei Pferd- und Kuhserum versteckt sich dieses Zerfallsprodukt im Maximum des Albumins. Durch Zusatz von Salzen zum Menschenserum wird die Komponente x gespalten, und es entstehen zwei neue Komponenten (y_1 und y_2) mit $s = 3{,}4$ bzw. $s = 2{,}0$ und wahrscheinlich $M = 40000$ bzw. $M = 20000$ (25).

Ganz neuerdings haben wir andere Tierklassen untersucht. Bei den Vögeln zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Säugetieren (27). Reptilien, Amphibien und Fische lassen die gleichen Züge erkennen, nur ein wenig modifiziert. Hier findet sich eine dem Albumin entsprechende Komponente mit $s = 4{,}5$ und zwei andere, die wahrscheinlich den Globulinen der Säugetiere und Vögel entsprechen. Ganz anders verhält sich das Serum der Zyklostomen. Bei diesem liegen zwei Hauptkomponenten mit den Zahlen $s = 3.2$ und $s = 12$ vor, von denen die erste wahrscheinlich einem Molekulargewicht von der halben Größe des Gewichtes normalen Serumalbumins entspricht, die zweite doppelt so schwer ($M =$ 356 000) wie normales Serumglobulin ist (44a).

Ultrazentrifugenstudien an Immunseren und gereinigten Antikörpern (11, 13) haben erwiesen, daß die Träger der Antikörperaktivität Globulinkomponenten mit der in normalen Seren gefundenen Sedimentationskonstanten sind. So ergab der aus Kaninchenserum und aus Affenserum gewonnene Antikörper zu Typ III Pneumokokkuspolysaccharid, der 90 Proz. spezifisch fällbares Protein enthält, die Sedimentationskonstante und das Molekulargewicht des normalen Serumglobulins ($s = 7$; $M = 150000$) und ebenso ein Antieialbuminglobulin (fällbar zu 50 Proz.). Hochgereinigte Antikörper zu Typ I Pneumokokkuskohlehydrat, aus Pferdeserum, Rindserum und Schweineserum, isoliert, zeigte fast vollkommen homogene Sedimentation mit $s = 18$; $M = 920000$. Ein Bestandteil dieser Sedimentation findet sich, wie bereits erwähnt, zu geringem Betrage in normalen Seren. Demnach scheint ein fundamentaler Unterschied des Bildungsmechanismus von Pneumokokkusantikohlehydrateiweiß bei Pferd, Rind, Schwein einerseits und Kaninchen und Affe (Mensch) anderseits zu bestehen.

Die Serumproteine werden von gewissen Aminoverbindungen dissoziiert (24). So kann Serumalbumin durch Zufügung von Klupein gespalten werden (Fig. 3).

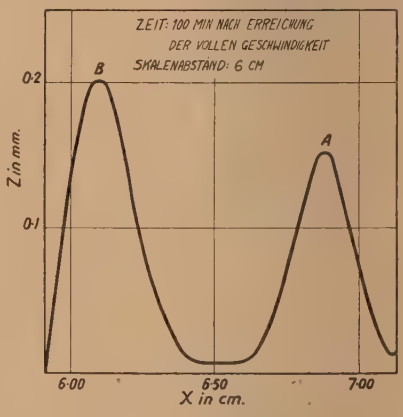


Fig. 3. Sedimentationsdiagramm von Serumalbumin in Lösung von 2,6 Proz. Klupein; das Hauptmaximum mit rascher Sedimentation A entspricht undissoziiertem Protein, das Maximum langsamerer Sedimentation B dem Dissoziationsprodukt mit $s \sim 1$ und $M \sim {}^1/_8$ des Serumalbumins; die Sedimentation des Klupeins selbst ist von den Kurven abgezogen (K. O. Pedersen).

Die Einwirkung einer spaltungsfähigen Verbindung auf ein Protein ist mehr oder weniger spezifisch. Eine Aminosäure, die auf ein gewisses Protein stark einwirkt, kann auf ein anderes Protein ohne Wirkung sein, und umgekehrt. So wird Serumalbumin durch Arginin + Ammoniumchlorid gespalten, nicht aber Helixhämozyanin, während Lysin + Ammoniumchlorid das letzgenannte Protein zerlegt, nicht aber das erste. Guanidinchlorid hat einen sehr starken Einfluß auf Helixhämozyanin, aber nur sehr geringen auf Serumalbumin. Klupein spaltet beide, und Arginin ohne Ammoniumchlorid wirkt auf keins von beiden (8, 25).

Zum Schluß möchte ich die neuesten Resultate unserer Molekulargewichtsbestimmungen an Eiweißkörpern an Hand einer Tabelle vorführen, welche auch die isoelektrischen Punkte und die Neigungen der Beweglichkeitskurven am isoelektrischen Punkt enthält (Tabelle III). Ein approximatives Gesetz von einfachen Multipeln, das uns schon beim Betrachten der roten und blauen Blutproteine entgegentrat, finden wir hier als für die verschiedenartigsten Proteine geltend wieder. Die Genauigkeit der Werte ist hoch genug, um die Abweichungen von einer exakten Multiplizität als reell zu erkennen. Die Regelmäßigkeit wird wahrscheinlich von einer Ähnlichkeit in

der Architektur aller Proteinmoleküle verursacht, die Abweichungen von der Substitution gewisser Aminosäuren durch andere.

Eingehende Kenntnis von chemischer Struktur und Aufbau der Proteinmolekel würde uns in Stand setzen, das Molekulargewicht zu berechnen. Wenn wir aber auch noch keineswegs über solche Kenntnis verfügen, so läßt sich doch in gewissen Fällen ein Minimalwert des Molekulargewichtes ableiten. Ein Vergleich der mittels der Ultrazentrifuge erhaltenen Werte hat gezeigt, daß in manchen Fällen (z. B. bei Myoglobin, Cytochrom, Zyklostomata-Erythrocruorin) das Minimalgewicht mit dem wahren Molekulargewicht identisch ist, wie es sich aus den Sedimentationsbestimmungen ergibt, während in anderen Fällen das Molekulargewicht ein einfaches Multiplum des Minimalgewichtes ist (z. B. bei Hämoglobin und einigen Erythrocruorinen).

Neuere Bestimmungen des Gehaltes der Proteine an Aminosäuren haben beachtenswerte Regelmäßigkeiten zutage gefördert. Bergmann und Niemann in den Vereinigten Staaten (2) zeigten, daß die Anzahl jeder Art von Aminosäureresten in einer Proteinmolekel, so wie die totale Anzahl dieser Reste, als Produkte von Potenzen von zwei und drei ausgedrückt werden kann, d. h. $2^n 3^m$. Für Hämoglobin berechnen sie $2^6 \cdot 3^2$ oder 2×288 Reste, was ein Molekulargewicht von ungefähr $2 \times 34000 = 68000$ ergibt, in Übereinstimmung mit den Ultrazentrifugen- und Röntgenbestimmungen. Von großem Interesse ist das Wiedererscheinen der Grundzahl 288, welche Frl. Wrinch in ihrer „Zyklol"-Theorie postuliert hatte (59). Nach Bergmann und Niemann ist das Grundprinzip der auf diese Regelmäßigkeit führenden Struktur die Wiederkehr des gleichen Aminosäurerestes in regelmäßigen Intervallen. In dieser Weise ist ein Modell aufgestellt worden, welches — durch die Häufigkeit der verschiedenen Reste — die Gesamtlänge der Polypeptidkette und folglich auch das Molekulargewicht bestimmt.

* * *

Die hier gegebene Übersicht der mittels Ultrazentrifugierung und Diffusion von Eiweißkörpern erhaltenen Resultate zeigt uns, wie die Applizierung einer für das betreffende Problem geeigneten Experimentaltechnik in kurzer Zeit eine Fülle neuer Tatsachen zutage bringen kann. Diese Ergebnisse werfen helles Licht auf ein Gebiet der Kolloidchemie, das wohl als klassisch bezeichnet werden kann: die Dispersität der Eiweißlösungen. Die nächste Aufgabe der Proteinforschung ist die Aufklärung der Bauart der Eiweißmolekel, und ein wichtiger Schritt in dieser Richtung ist schon gemacht worden, indem die Röntgenanalyse von intakten Proteinkristallen in einigen Fällen zuverlässige Strukturdata gegeben hat (3, 6). Wie schon erwähnt, hat auch die chemische Analyse jetzt bestimmte Andeutungen einer Regelmäßigkeit in der Anordnung der Aminosäuren in der Molekel zutage gebracht. In Anbetracht dieser Umstände dürfte die Vermutung kaum zu optimistisch sein, daß in der nächsten Zukunft bedeutende Fortschritte in unserer Kenntnis der Eiweißkörper zu erwarten sind.

Literatur.

1. S. Arrhenius, J. chem. Physics **5**, 63 (1937).
2. M. Bergmann und C. Niemann, J. biol. Chem. **118**, 301 (1937); Science **86**, 187 (1937).
3. J. D. Bernal, Nature **141**, 523 (1938).
3a. G. Boestad, K. O. Pedersen and The Svedberg, Rev. Scientific Instruments, im Druck.
4. S. Brohult, Nature **140**, 805 (1937).
5. J. Brosteaux, Naturwiss. **25**, 249 (1937).
6. D. Crowfoot, Nature **141**, 521 (1938).
7. I.-B. Eriksson-Quensel, Biochem. J. **32**, 585 (1938).
8. I.-B. Eriksson-Quensel, Unveröffentlichte Bestimmungen.
9. I.-B. Eriksson-Quensel und The Svedberg, Biol. Bull. **71**, 498 (1936).
10. N. Gralén und The Svedberg, Biochem. J. **32**, 1375 (1938).
11. M. Heidelberger und K. O. Pedersen, J. exper. Med. **65**, 393 (1937).
12. M. Heidelberger und K. O. Pedersen, J. gen. Physiol. **19**, 95 (1935).
13. E. A. Kabat und K. O. Pedersen, Science **87**, 372 (1938).
14. E. A. Kabat und K. O. Pedersen, Unveröffentlichte Bestimmungen.
15. R. A. Kekwick und K. O. Pedersen, Biochem. J. **30**, 2201 (1936).
16. O. Lamm, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, **10**, No. 6 (1937).
17. O. Lamm, Z. physik. Chem., Abt. A. **138**, 313 (1928).
18. O. Lamm, Z. physik. Chem., Abt. A. **143**, 177 (1929).
19. O. Lamm und A. G. Polson, Biochem. J. **30**, 528 (1936).
20. A. S. Mc Farlane, Biochem. J. **29**, 660 (1935).
21. P. von Mutzenbecher, Biochem. Z. **266**, 226, 250, 259 (1933).
22. K. O. Pedersen, Biochem. J. **30**, 948 (1936).
23. K. O. Pedersen, Kolloid-Z. **63**, 268 (1933).
24. K. O. Pedersen, Nature **138**, 363 (1936); Skand. Arch. Physiol. **77**, 67 (1937); C. R. Trav. Lab. Carlsberg **22**, 427 (1938).
25. K. O. Pedersen, Unveröffentlichte Bestimmungen.
26. K. O. Pedersen und K. I. J. Andersson, Unveröffentlichte Bestimmungen.
27. F. Pentimalli und K. O. Pedersen, Unveröffentlichte Bestimmungen.

28. J. St. L. Philpot, Biochem. J. **29**, 2458 (1935).
29. A. G. Polson, Kolloid-Z. **83**, 172 (1938).
30. A. G. Polson, Nature **137**, 740 (1936).
31. A. G. Polson, Unveröffentlichte Bestimmungen.
32. O. Quensel, C. R. Trav. Lab. Carlsberg **22**, 441 (1938).
33. F. B. Seibert, K. O. Pedersen und A. Tiselius, im Druck.
34. B. Sjögren und The Svedberg, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2657 (1931).
35. J. Steinhardt, J. biol. Chem. **123**, 543 (1938).
36. J. Steinhardt, Nature **138**, 800 (1936).
37. J. B. Sumner und N. Gralén, Science **87**, 284 (1938).
38. J. B. Sumner, N. Gralén und I.-B. Eriksson-Quensel, Science **87**, 395 (1938).
39. The Svedberg, Ind. Engng. Chem. **10**, 113 (1938).
40. The Svedberg, Kolloid-Z. **51**, 10 (1930).
41. The Svedberg, Kolloid-Z. **67**, 2 (1934).
42. The Svedberg, Kolloid-Z. **34**, Zsigmondy-Festschrift (1925), 53.
43. The Svedberg, Z. physik. Chem. **121**, 65 (1926).
44. The Svedberg, Z. physik. Chem. **127**, 51 (1927).
44a. The Svedberg und K. I. J. Andersson, Nature **142**, 147 (1938) und unveröffentlicht.
44b. The Svedberg und S. Brohult, Nature, im Druck.
45. The Svedberg und I.-B. Eriksson, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2834 (1933).
46. The Svedberg und I.-B. Eriksson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1700 (1934).
47. The Svedberg und R. Fåhraeus, J. Amer. chem. Soc. **48**, 430 (1926).
48. The Svedberg und A. Hedenius, Biol. Bull. **66**, 191 (1934).
49. The Svedberg und H. Rinde, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2677 (1924).
50. The Svedberg und B. Sjögren, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3594 (1929).
51. H. Theorell, Biochem. Z. **252**, 1 (1932).
52. H. Theorell, Biochem. Z. **268**, 46 (1934).
53. H. Theorell, Biochem. Z. **279**, 463 (1935).
54. A. Tiselius, Biochem. J. **31**, 313, 1464 (1937).
55. A. Tiselius, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis **7**, No. 4 (1930).
56. A. Tiselius und D. Gross, Kolloid-Z. **66**, 11 (1934).
57. A. Tiselius und E. A. Kabat, Science **87**, 416 (1938).
58. C. C. Watson, S. Arrhenius und J. W. Williams, Nature **137**, 322 (1936).
59. D. M. Wrinch, Proc. Roy. Soc., Ser. A **161**, 505 (1937); Trans. Faraday Soc. **33**, 1368 (1937); Nature **139**, 718 (1937); Philos. Mag. **25**, 705 (1938).

Diskussionsbemerkungen:

Schneider (Dresden): Nach den Ausführungen des Vortragenden ist als ein Hauptergebnis der Ultrazentrifugenmethode die Feststellung der Monodispersität der natürlichen Eiweißkörper und die Auffindung bestimmter Minimalgewichte anzusprechen. Wie wird von dem Vortragenden das Laktalbumin eingereiht, das verschiedene Molekulargewichte herunter bis 1000 bei der Ultrazentrifugierung zeigt?

Wie stellt sich der Vortragende die Dissoziation und Assoziation durch p_H-Verschiebung usw. vor; durch Hauptvalenzspaltung bzw. -bindung? Bei der Spaltung mittels Aminosäuren und niedermolekularen Eiweißkörpern wie Klupein könnte man an eine Hauptvalenzspaltung durch Umamidierung denken.

The Svedberg (Upsala) Antwort: Bei Proteinen von sehr hohem Molekulargewicht (z. B. bei den Hämozyaninen) sind die Kräfte der ersten Dissoziationsstufen sehr schwach. Mit zunehmender Unterteilung der Molekel scheinen die zusammenhaltenden Kräfte zuzunehmen. Was für eine Art von Valenzen hier obwalten, wissen wir noch nicht.

Wöhlisch (Würzburg): W. stellt die Frage, ob beim Fibrinogen mit der Methode der Sedimentationsanalyse verschiedene Fraktionen feststellbar sind, da z. B. von Kylin und Paulsen auf elektrophoretischem Wege 3 Fraktionen gefunden wurden.

Tiselius (Upsala): Durch Vergleich von Elektrophoresediagrammen von Plasma bzw. Serum ist Stenhagen (Biochemical J. **32**, 714, 1938) zu dem Schluß gekommen, daß Fibrinogen als eine besondere Eiweißkomponente im Plasma vorkommt, mit einer elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit zwischen derjenigen von β- und γ-Globulin. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß es sich dabei um mehrere Komponenten handelt, die einander elektrochemisch nahestehen.

Seelich (Kiel): Es wird die Frage gestellt, ob bei Hitzebeeinflussung von Proteinlösungen, wie z. B. nach sogenannter Hitzeinaktivierung von Serum (nach Erhitzen auf ca. 56°) Spaltungen oder andersartige Veränderungen auftreten.

The Svedberg (Upsala) Antwort: Ultrazentrifugale Sedimentationsmessungen an hitzebehandelten Serumalbuminlösungen (Kai O. Pedersen, Nature **128**, 150, 1931) haben gezeigt, daß der in Lösung gebliebene Anteil des Albumins in bezug auf Molekulargewicht unverändert ist. In elektrochemischer Hinsicht scheint jedoch eine gewisse Veränderung einzutreten (A. Tiselius, Biochemical J. **31**, 1464, 1937).

Manegold (Dresden): In den Formeln zur Berechnung des Molekulargewichts werden die Teilchen als elektrisch neutrale Partikel in Rechnung gestellt. Führt diese Nichtberücksichtigung der elektrischen Kräfte nicht zu falschen Molekulargewichten?

The Svedberg (Upsala) Antwort: Die zu untersuchenden Teilchen befinden sich in verdünnten Elektrolytlösungen, so daß die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen experimentell ausgeschaltet werden.

Elektrophoretische Messungen am Eiweiß.

Von Arne Tiselius. (Eingegangen am 16. September 1938)

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut, Universität Upsala, Schweden.)

Das Studium der elektrokinetischen Erscheinungen gehört zu den Hauptaufgaben der Kolloidchemie. Für die kolloidchemischen Erscheinungen in der Biologie und Medizin, die das Hauptthema dieser Versammlung bilden, haben die Grenzflächenpotentiale und die Ladungen der beteiligten hochmolekularen Körper große Bedeutung. Das gilt ganz besonders für die Eiweißkörper, die ja auch Gegenstand besonders zahlreicher Untersuchungen in dieser Hinsicht gewesen sind. Als — kolloidchemisch betrachtet — besonders einfache Systeme eignen sich ja die Eiweißkörper gut als Objekte für physikalisch-chemische Untersuchungen der elektrokinetischen Erscheinungen. Ferner haben besonders die elektrophoretischen Methoden wachsende Bedeutung bekommen als Mittel zur Charakterisierung dieser sonst oft sehr schwierig zu definierenden Substanzen durch Bestimmung von Beweglichkeiten und isoelektrischen Punkten. Auch die Entmischung von kolloiden Gemengen und die elektrophoretische Reinigung haben viele interessante Ergebnisse geliefert.

Die verschiedenartigen Verwendungen der elektrophoretischen Methode zur Charakterisierung, zur Beurteilung elektrochemischer Homogenität, zum Nachweis von Verbindungen zwischen Kolloiden untereinander, oder zwischen Kolloiden und niedrigmolekularen Körpern, zu präparativen Trennungen usw. könnte man vielleicht mit dem Ausdruck „elektrophoretische Analyse" zusammenfassen. — Ich werde Ihnen heute etwas über einige Verfeinerungen dieser Methode, und auch über Beispiele der neueren mit ihr gewonnenen Ergebnisse berichten. Wichtige neuere Arbeiten auf diesem Gebiet sind von Bennhold (1) und H. Theorell (2) ausgeführt worden. Von früheren Arbeiten über die präparative Ausnutzung der elektrokinetischen Erscheinungen sollten in erster Linie diejenigen von Schwerin (3) genannt werden und auch die von Ringer (4) über Fermentreinigung. Meine eigenen Untersuchungen sind eine Fortsetzung früherer Studien über Elektrophorese von Eiweißkörpern und Eiweißmischungen, die vor 8 Jahren als Dissertation veröffentlicht wurden (5).

Die experimentellen Schwierigkeiten der elektrophoretischen Methode sind mannigfaltig, und man findet in der Literatur viele zweifelhafte oder sogar wertlose Arbeiten. Durch systematisches Studium der Fehlerquellen und deren Beseitigung habe ich mich bemüht, die Methodik so zu verbessern, daß die prinzipiell großen und vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten der Elektrophorese für manche Probleme der Kolloidchemie, der organischen Chemie und der Biochemie experimentell möglichst ausgenutzt werden können.

Um größtmögliche Aufteilung einer Mischung durch Elektrophorese zu erzielen, braucht man hohes Spannungsgefälle und lange Versuchszeiten. Ersteres wird ziemlich bald begrenzt durch die von der Stromwärme verursachten thermischen Konvektionen. Bei langen Versuchszeiten stören die Elektrodenprodukte sehr, die immer, auch bei Verwendung reversibler Elektroden nach einer gewissen Zeit in das U-Rohr gelangen.

Glücklicherweise ist es möglich, durch einen ziemlich einfachen Kunstgriff die Gefahr der Wärmekonvektionen wesentlich zu vermindern (6). Statt bei Zimmertemperatur zu arbeiten kann man die Versuche in der Nähe von $+4^0$ C ausführen. Hier haben bekanntlich wässerige Lösungen ein Dichtemaximum, deshalb ändert sich die Dichte sehr wenig mit der Temperatur, und die Ursache der Konvektionen fällt größtenteils weg. Durch geeignete Form des Elektrophoreserohrquerschnittes, und zwar abgeflacht statt zylindrisch, kann man außerdem den Wärmeaustausch mit der umgebenden Thermostatenflüssigkeit verbessern. Diese Maßnahmen zusammengenommen ermöglichen eine 50—100fache Steigerung der Belastung im Apparat (in Watt pro Kubikzentimeter), was eine Steigerung des Spannungsgefälles um das 7- bis 10fache bedeutet. Dies wurde durch besondere Versuche (Belastung mit Wechselstrom, wodurch die thermischen Effekte rein studiert werden können) bestätigt.

Die von den Elektroden herrührenden Störungen konnten durch Zwischenschaltung genügend großer Volumina von Pufferlösungen vermieden werden. Man hat — auch in neuren Arbeiten — die Notwendigkeit dieser Maßnahmen nicht genügend berücksichtigt; es reicht nicht aus, daß man reversible Elektroden benutzt. Die Elektrodengefäße müssen meistens 50—100mal größeres Volumen als das U-Rohr haben. Der

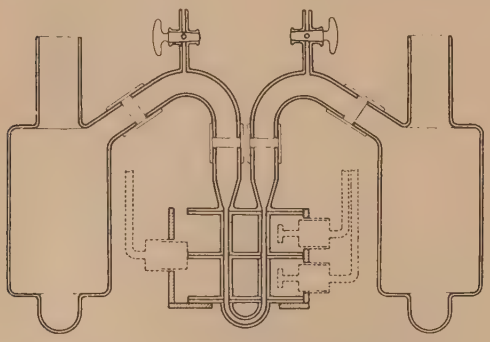


Fig. 1. Schema des neuen Elektrophorese-Apparates.

Apparat ist nach dem Schema der Fig. 1 gebaut (6). Die Glaszellen, aus rechteckigen Platten nach dem Spezialverfahren der Firma F. Hellige & Co., Freiburg[1]), zusammengekittet, sind gegeneinander durch eine Druckluftanordnung erschütterungsfrei beweglich, was eine Aufteilung des U-Rohres in Schichten für Analyse oder für präparative Trennung ermöglicht. Jede Zelle nimmt ca. 4 ccm auf. Das Bodenstück ist in späteren Ausführungen aus Festigkeitsgründen rechteckig statt zylindrisch. Das Oberstück vermittelt den Anschluß an die Elektrodengefäße durch Gummischläuche.

Bei der elektrophoretischen Trennung von zwei Substanzen sollte eigentlich nur der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten von Belang sein. Nichtsdestoweniger setzt bei dem gewöhnlichen Verfahren die Länge des U-Rohres der Aufteilung eine Grenze, die bei Komponenten mit derselben Wanderungsrichtung bald erreicht wird (siehe Fig. 2, links). Um das Volumen des U-Rohres maximal ausnutzen zu können, wurde eine „Kompensationsanordnung" eingeführt (Fig. 2, rechts). Durch ein Uhrwerk wird ein Ebonitzylinder langsam und mit konstanter Geschwindigkeit in das eine Elektrodengefäß hinabgelassen, wodurch eine langsame und genau bekannte hydrostatische Flüssigkeitsverschiebung im U-Rohr stattfindet. Durch geeignete Wahl von Zylinderdurchmesser und Spannungsabfall im U-Rohr ist es immer möglich die Bedingungen in der Fig. 2, rechts, zu verwirklichen, d. h. das U-Rohr maximal auszunutzen. Dafür ist auch wesentlich, daß das Volumen des Bodenstückes klein ist im Verhältnis zum Gesamtvolumen (hier zirka 2,8 ccm : 10,8 ccm), da durch das erstere keine Trennung stattfinden kann, sein Volumen also einen toten Raum darstellt. Die gewöhnlichen Apparate mit weit auseinanderstehenden Schenkeln von verhältnismäßig großem Querschnitt sind in dieser Hinsicht viel ungünstiger.

In dem beschriebenen Apparat, dessen Einzelheiten und Aufstellung Fig. 3 und 4 zeigen, kann man die Wanderung von einer oder meh-

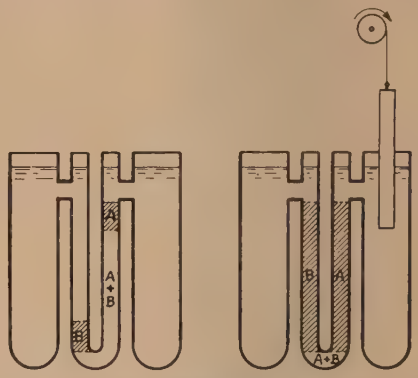


Fig. 2. Schema des Trennungsvorgangs ohne und mit Kompensation.

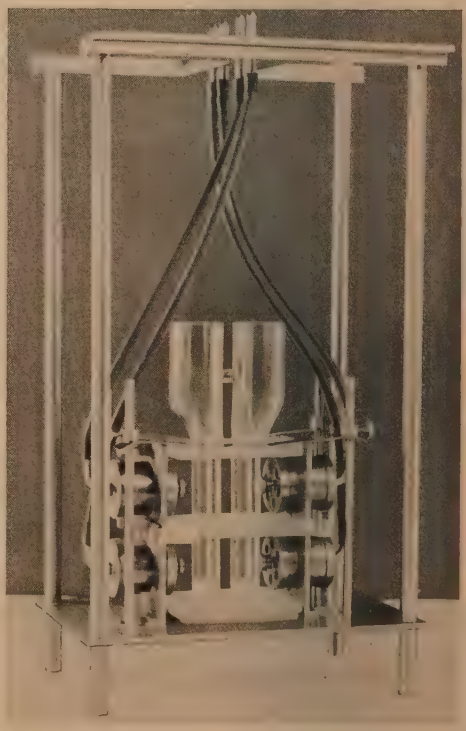


Fig. 3. Elektrophorese-Apparat für ca. 11 ccm. Photographie des U-Rohres im Stativ.

[1]) Diese Firma liefert jetzt die vollständige Aufstellung zur Elektrophorese nach der hier beschriebenen Methode.

reren Substanzen (d. h. Komponenten einer Mischung) durch Analyse (Überführungsmethode) oder optische Beobachtung (Grenzflächenmethode) verfolgen, und weitgehende Trennungen mit kleinen Substanzmengen (zirka 11 ccm Lösungsvolumen) durchführen. Man sieht rechts die Kühlschlange eines Kältekompressors, durch welche mit Hilfe eines Kontaktthermometers das Bad auf einer konstanten Temperatur von $+0{,}5^0$ gehalten wird.

Die optische Beobachtungsmethode, die ja immer sehr bequem ist, gewinnt besonders Bedeutung beim Arbeiten mit solchen Mischungen, wo man von vornherein die analytisch bestimmbaren Merkmale der Komponenten nicht kennt, z. B. Proteinmischungen. Wegen der Ähnlichkeit in der Elementarzusammensetzung ist es ja meistens unmöglich, die verschiedenen Eiweißkörper bequem nebeneinander analytisch zu bestimmen, insofern sie nicht besondere, leicht meßbare Fermentwirkungen oder dgl. ausüben. Früher habe ich im Anschluß an Ultrazentrifugierungsbeobachtungen, die Lichtabsorption zur Beobachtung der Grenzflächen verwendet, jetzt wird hauptsächlich die wohlbekannte Toepler'sche Schlierenmethode benutzt, die sich für Grenzflächenbeobachtung bei der Elektrophorese besonders eignet und nur eine verhältnismäßig einfache optische Anordnung fordert. Die Aufstellung ersieht man aus Fig. 5. Fig. 6 zeigt die wandernde Grenzfläche von Eialbumin, als Beispiel eines einheitlichen Eiweißkörpers. Für Beobachtung der verschiedenen Komponenten in einer Mischung ist diese Methode besonders empfindlich, wovon ich Ihnen Bildbeispiele geben werde. Man beobachtet die Schlieren direkt an einer Skala im Fokus der Kamera, oder man nimmt sukzessive Photographien, die nachher ausgemessen werden können. Quantitative Mengenbestimmungen der verschiedenen Komponenten einer Mischung kann man entweder optisch durch die Skalenmethode oder analytisch ausführen.

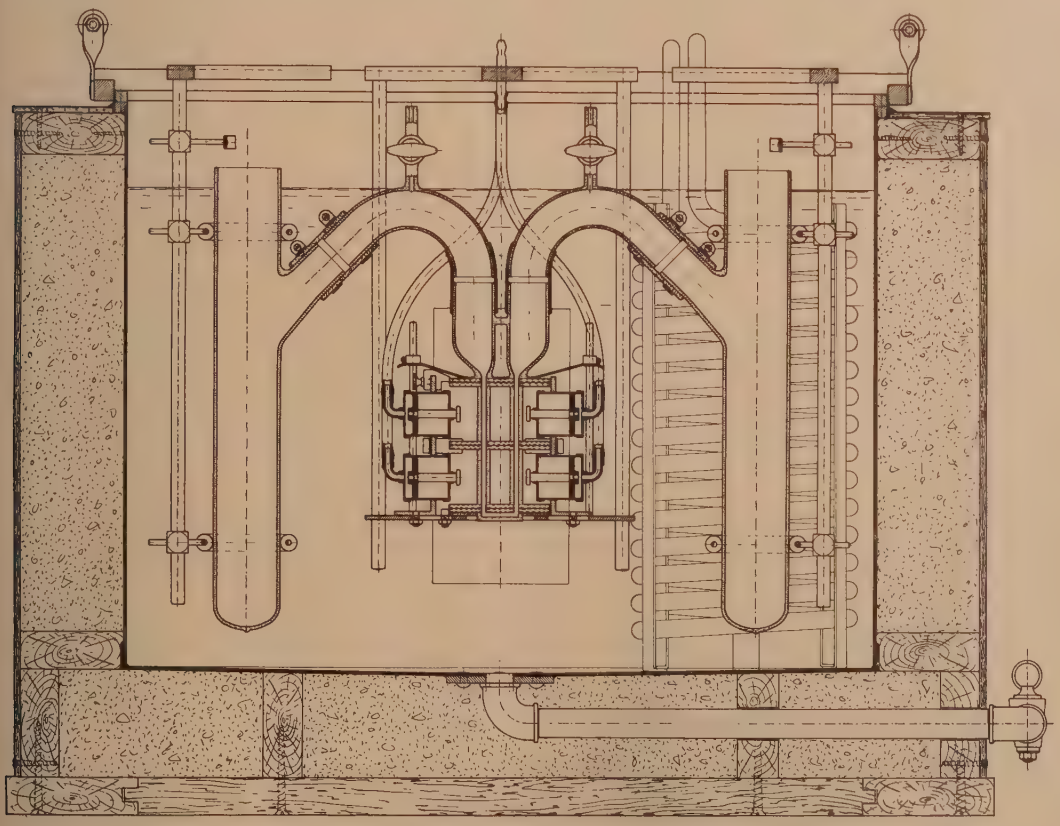


Fig. 4. Der vollständige Elektrophorese-Apparat im Kältethermostat.
(Die Elektroden und die zugehörigen Ebonitstopfen für die Elektrodengefäße sind nicht eingezeichnet.)

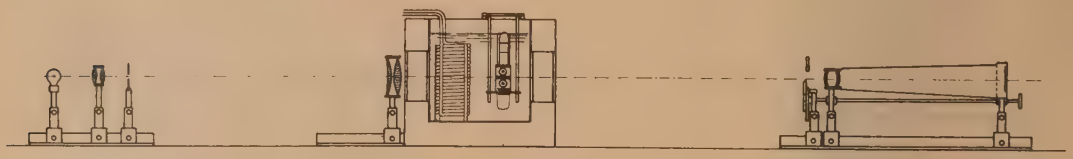


Fig. 5. Optische Aufstellung für Elektrophorese-Beobachtung nach der Schlierenmethode. Von links nach rechts: Lampe, Kondensor, Beleuchtungsspalt, Schlierenkopf-Objektiv, Apparat im Thermostat, Schlierenblende (durch eine Achse vom Beobachter aus betätigt), Kameraobjektiv, Kassettenhalter.

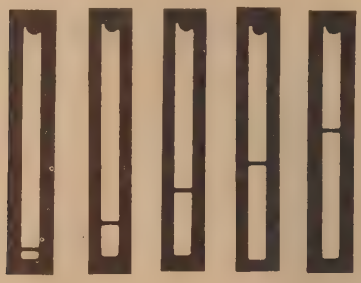


Fig. 6. Elektrophorese von Eialbumin. Beobachtung nach der Schlierenmethode.

Nun möchte ich einige neuere Ergebnisse erwähnen, die mit dem beschriebenen Elektrophoreseverfahren gewonnen sind. Zunächst darf ich auf die seit mehreren Jahren in Upsala ausgeführten elektrophoretischen Bestimmungen von Wanderungsgeschwindigkeiten und isoelektrischen Punkten wohldefinierter Eiweißkörper hinweisen. Diese werden fortgesetzt mit der neuen Technik, welche einfacheres und genaueres Arbeiten erlaubt. Die Ergebnisse zeigen u. a., wie außerordentlich verschieden auch biologisch nahe verwandte Eiweißkörper in elektrochemischer Hinsicht sein können, wenn man zum Vergleich sowohl isoelektrische Punkte wie die Neigungen der Beweglichkeit-p_H-Kurven im isoelektrischen Gebiet nimmt. Dies findet man besonders ausgeprägt unter den verschiedenen Hämozyaninen: z. B. sind nach Messungen von Pedersen (7) die Hämozyanine von den nahe verwandten Tieren Helix pomatia und Helix nemoralis elektrochemisch ganz verschieden (isoelektrische Punkte bei p_H 5,05 bzw. 4,63, $du/dp_H = 8{,}1$ bzw. 11,4). Kürzlich hat G. S. Adair in Upsala in noch nicht veröffentlichten Messungen mit der eben beschriebenen Methodik sogar zeigen können, daß zwischen Hämoglobin des Fötus und der Mutter beim Schaf ein bestimmter elektrochemischer Unterschied besteht: bei der Elektrophorese einer Mischung von beiden bekommt man zwei ausgeprägte Schlierenbänder statt nur eines bei den einzelnen Präparaten. Landsteiner, Longsworth und van der Scheer (8) haben neulich in ähnlicher Weise gefunden, daß die Eialbumine von verschiedenen Vögelarten in zwei Gruppen zerfallen, die der Gattungen Galliformes und Anseriformes entsprechen. Innerhalb dieser Gattungen lassen sich die Artdifferenzen nicht oder nur undeutlich elektrophoretisch unterscheiden, obwohl eine serologische Differenzierung gut möglich ist. Die elektrochemischen Unterschiede sind wahrscheinlich meistens nicht so ausgeprägt wie die serologischen. Sie betreffen ja auch, wie die genannten Autoren hervorheben, ganz verschiedenartige Eigenschaften der Eiweißmoleküle: den Gehalt an basischen und sauren Gruppen im einen Fall, bestimmte räumliche Anordnung von immunchemisch wirksamen Radikalen im zweiten.

Die Neigung der meisten Eiweißkörper, Moleküle von bestimmten, diskreten Größenklassen zu bilden, hat zur Folge, daß elektrochemisch verschiedene Eiweißkörper ungefähr dasselbe Molekulargewicht haben können. So beobachtet man im Sedimentationsdiagramm eines normalen Serums hauptsächlich nur zwei Komponenten, Abumin und Globulin. In der Elektrophorese sieht man aber einen Albumin- und drei Globulinkomponenten, wovon die letzteren (wenigstens im Serum) das gleiche Molekulargewicht haben (9), siehe Fig. 7. Durch wiederholte elektrophoretische Trennung konnte Albumin und kleine Mengen von den verschiedenen Globulinkomponenten α, β, γ isoliert werden. Das breite Schlierenband δ von der Beweglichkeit Null entspricht keiner Komponente, sondern beruht auf einer in konzentrierten Lösungen auftretenden Anomalie. Ähnliche Elektrophoresediagramme von normalen Sera wurden in allen bisher untersuchten Fällen (Mensch, Affe, Pferd, Kaninchen) erhalten. Es handelt sich offenbar um eine ganz allgemeine Erscheinung. Besonders interessant erscheint die Tatsache, daß die Globulinkomponenten voneinander so scharf unterschieden sind, da wie bekannt die gewöhnliche Fällungsmethode mit Serum nur kontinuierlich ineinander übergehende Globulinfraktionen

ergibt. Die Eigenschaften und chemischen Unterschiede der Fraktionen werden jetzt weiter untersucht. Es scheint, daß man hier eine Methode hat, Serum in möglichst schonender Weise in seine Komponenten aufzuteilen. Interessant ist auch, daß Plasma, mit derselben Methode von Stenhagen studiert, zwischen β- und γ-Globulin noch eine Komponente zeigt, das Fibrinogen. Pathologische Sera sind bisher nur wenig untersucht worden, aber Blix hat neulich gefunden, daß Pneumonie-Patienten eine deutliche Steigerung der α-Komponente zeigen (unveröffentlicht). Immunsera von Pferd und Kaninchen zeigen sehr ausgeprägte Veränderungen (9, 11). Fig. 8 zeigt zwei Elektrophorese-Diagramme von einem Pferde-Anti-Pneumokokkenserum, vor und nach Entfernung des spezifisch fällbaren Eiweißes (Antikörper) durch das homologe Polysaccharid. Offenbar wird die Antikörperwirkung hier durch eine neue, elektrochemisch verschiedenartige Komponente getragen. Bei Kaninchenantisera sieht man keine neue Komponente, statt dessen zeigt die Menge des γ-Globulins eine große Steigerung. Diese Verschiedenheit zwischen den beiden Tieren entspricht einer Verschiedenheit in Molekulargröße und Löslichkeitseigenschaften der entsprechenden Antikörper. Ausschlaggebend ist dabei die immunisierte Tierart, nicht das beim Immunisieren benutzte Antigen.

Die biologische Bedeutung der normalen Eiweißfraktionen von Serum ist noch nicht ganz klar. Vielleicht handelt es sich bei den Globulinfraktionen, ebensowie bei der Albuminfraktion, wie Bennhold (1) zuerst zeigen konnte, um eine sog. Vehikelfunktion. Das β-Globulin scheint eine besondere Affinität zu Phosphatiden zu haben. Auch ist bemerkenswert, daß die im Serum suspendierten Fetttröpfchen immer mit der β-Komponente wandern, wahrscheinlich sind sie von einer Hülle aus β-Globulin umgeben.

Fig. 9 gibt noch ein Beispiel der immunchemischen Anwendung der beschriebenen Elektrophoresemethodik (11). Es handelt sich um ein Eialbumin-Anti-Eialbumin-Präzipitat, das in einem Überschuß von Eialbumin aufgelöst worden ist. Die zwei Komponenten sind Eialbumin und Verbindung Eialbumin-Antikörper. Freier Antikörper wandert beim fraglichen p_H fast gar nicht. Es ist möglich durch derartige Versuche die Bindung von Antikörper an Antigen in Lösung direkt nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen.

Präparativ ist bisher auf dem immunchemischen Gebiet die elektrophoretische Methode hauptsächlich von Bedeutung geworden zur Isolierung von Antiprotein-Antikörpern aus Kaninchenseren, die mit anderen Methoden schwierig durchzuführen ist. Mit hochwertigen Antiseren kann man Antikörper-Proteine darstellen, die bis ungefähr 80 Proz. spezifisch fällbar sind, durch Isolierung der γ-Globulin-Komponente (9).

Die elektrochemische Verschiedenheit zwischen einander nahestehenden Eiweißkörpern ist neulich in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit mit Dr. Horsfall benutzt worden, um ein Problem zu studieren, das für unsere Auffassung von dem Aufbau der Eiweißkörper von gewisser Bedeutung ist. Es handelt sich um folgende Fragestellung: Man weiß nach den Messungen von The Svedberg und Eriksson-Quensel (13), daß die Riesenmoleküle der Hämozyanine, die wohldefinierte Molekulargewichte von mehreren Millionen haben können, bei alkalischer und saurer

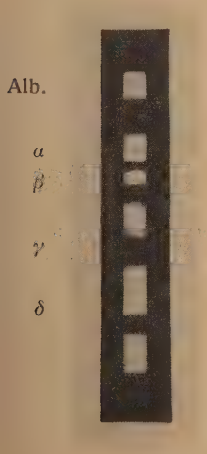


Fig. 7. Elektrophorese-Diagramm von Pferdeserum (nach 80 Minuten).

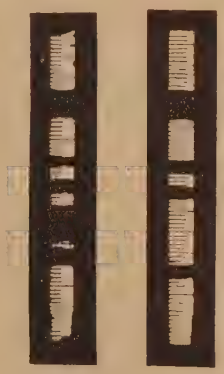


Fig. 8. Elektrophorese-Diagramme von einem Pferde-Anti-pneumokokkserum vor und nach Entfernen des Antikörpers durch spezifische Ausfällung mit dem homologen Polysaccharid.

Fig. 9. Elektrophorese-Diagramme einer Mischung von Eialbumin (im Überschuß) und dem entsprechenden Antikörper-Globulin. Die Grenzflächen entsprechen Eialbumin und dem Antigen-Antikörperkomplex.

Reaktion reversibel in kleinere Bruchstücke zerfallen. Die Hämozyanine von den einander nahestehenden Schnecken Helix pomatia und Helix nemoralis haben beide dasselbe Molekulargewicht von etwa 6,7 Millionen und zerfallen beide bei ungefähr p_H 8 in Bruchstücke von $^1/_8$ des ursprünglichen Molekulargewichtes. Beim Neutralisieren bilden sich Teilchen von den ursprünglichen Größen zurück. Man fragt sich nun: was geschieht, wenn man beide Molekülarten mischt und sie dann einer derartigen reversiblen Dissoziation unterwirft. Werden die ursprünglichen Pomatia-Bruchstücke sich nur mit anderen von Pomatia vereinigen, oder werden sie mit Nemoralis auch Verbindungen eingehen können, die dann neue, „gekreuzte" Eiweißkörper sein sollten. In der Ultrazentrifuge findet man, wie erwartet, auch in der Mischung die ursprüngliche Molekulargröße nach reversibler Dissoziation wieder, aber man kann selbstverständlich nicht sagen, ob nur Nemoralis- und Pomatiamoleküle oder eventuelle Mischverbindungen entstanden sind, da ja alle dieselbe Größe bekommen. Wegen der ausgesprochenen Unterschiede der elektrophoretischen Beweglichkeit dieser beiden Hämozyanine zeigt eine Mischung von beiden zwei gut getrennten Komponenten (siehe Fig. 10), nach reversibler Dissoziation aber nur eine sehr inhomogene Komponente zwischen den beiden ursprünglichen. Die einzelnen Hämozyanine, jedes für sich reversibel dissoziiert, zeigen dagegen ungefähr unveränderte Homogenität. Offenbar entsteht eine Reihe von gemischten Hämozyaninen. — Eine derartige vollkommene Mischbarkeit beim Aufbau der großen Hämozyaninmoleküle haben wir bisher nur bei diesen sehr nahestehenden Arten beobachtet. Offenbar sind die Kräfte, die für den letzten Schritt im Aufbau der Eiweißmoleküle verantwortlich sind, von hoher Artspezifizität. Vielleicht sind diese Eiweiß-Eiweiß-Reaktionen von einer ähnlichen hohen Spezifizität wie die immunchemischen Reaktionen.

Die angeführten Versuche sollen nur Beispiele der Verwendung der neuen elektrophoretischen Methode sein. Auf Einzelheiten kann ich hier nicht eingehen, auch nicht auf einige noch nicht abgeschlossene Arbeiten, wo die Methode zur Kennzeichnung und Isolierung primärer enzymatischer Abbauprodukte von Eiweiß benutzt worden ist. Ich möchte lieber diese Darstellung mit einigen allgemeinen Bemerkungen über die Methode abschließen. Zuerst zeige ich Ihnen eine Mikro- und eine Makroausführung der beschrie-

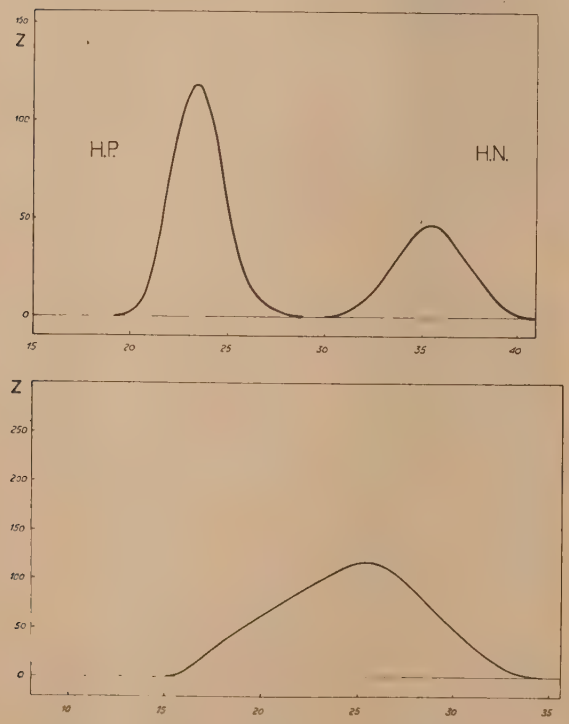


Fig. 10. Elektrophorese-Diagramme einer Mischung der Hämozyanine von Helix pomatia und Helix nemoralis, vor und nach dem Dissoziations-Reassoziationsversuch. Beobachtung nach der Skalenmethode: Ordinaten: Konzentrationsgradient, Abszissen: Wanderung in mm.

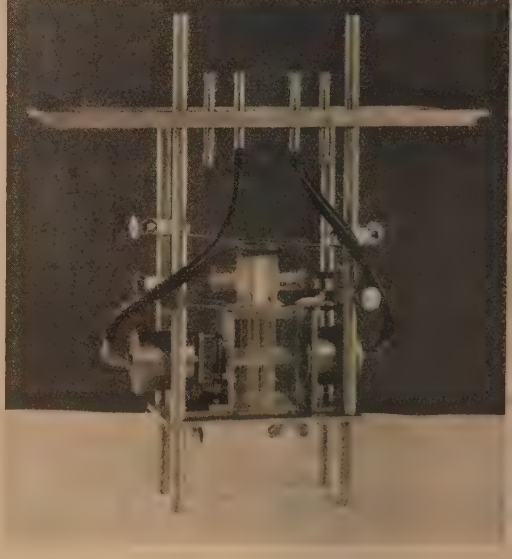


Fig. 11. Mikro-Elektrophorese-Apparat für ca. 2 ccm.

benen Apparatur, für 2 bzw. 150 ccm Probevolumen (Fig. 11 und 12). Die letztere ist für präparative Arbeiten geeignet, also zur elektrophoretischen Trennung unter optischer Kontrolle. Zur weiteren Aufteilung des Inhalts einer Zelle wird eine besondere konvektionsfreie Pipettanordnung benutzt, wie näher aus Fig. 13 zu ersehen ist. Die Pipette hat eine breite Mündung mit angeschmolzener Jenaer Glasfilterplatte, durch welche die Strömung auf eine möglichst große Oberfläche verteilt wird. Man saugt vorsichtig mit einem Wassermanometer, und die Pipette kann durch die Schraube beliebig eingestellt werden.

Die Elektrodengefäße sollten beim Arbeiten mit großen Volumina entsprechend vergrößert werden, was zu sehr unbequemen Aufstellungen führen würde. Man kann jedoch durch Zwischenschaltung einer Schicht konzentrierter Pufferlösung in jedem Elektrodengefäß diese Schwierigkeit umgehen. Die hauptsächliche Schwierigkeit bei präparativen Arbeiten wird durch die während des Versuches entstehenden Konzentrationsänderungen der Pufferlösungen an den Grenzflächen verursacht. Diese Erscheinungen, die sich in Lösungen mit hoher Protein- oder Kolloidkonzentration zeigen[2]), können vorhergesagt werden auf Grund der Theorien der Grenzflächenbewegungen in Elektrolytlösungen von Kohlrausch, Weber, v. Laue u. a. [besonders in der bequemen Ausführung von Hartley und Moilliet, s. (14)]. Die erfolgreiche präparative Verwendung der elektrophoretischen Methodik setzt Beherrschung dieser Anomalien voraus. Wir sind deshalb auch mit einer näheren Untersuchung derselben beschäftigt.

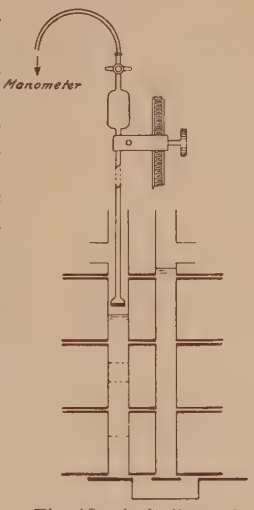


Fig. 13. Aufteilung des Inhalts einer Zelle bei Anwesenheit vieler verschiedener Komponenten durch Verwendung einer konvektionsfreien Pipettierungs-Anordnung.

Die elektrophoretische Trennung ist manchmal eine sehr elegante und besonders schonende Methode zur Reindarstellung von Biokolloiden. Die Methode hat besondere Vorzüge vor den gewöhnlichen Methoden, wenn eine Komponente (die Verunreinigung) in großem Überschuß zugegen ist. Die Trennung beruht ja nur auf der Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeit und ist unabhängig von den relativen Mengen der Substanzen. Das Verfahren muß außerdem als eine besonders schonende Trennungsmethode charakterisiert werden. Das hat nun sowohl Vorteile wie Nachteile. Vollständige Trennung durch elektrophoretische Wanderung ist natürlich nur dann möglich, wenn die fraglichen Komponenten einer Mischung schon in Lösung frei voneinander sind. Wenn sie untereinander teilweise Verbindungen eingehen, wird die Trennung unscharf oder gelingt gar nicht. Besteht aber der Hauptzweck der Trennung darin, die in der nativen Lösung vorhandenen Komplexe in möglichst unveränderter Form zu gewinnen (wie es z. B. mit Serum der Fall ist), so bietet die elektrophoretische Methode große Vorteile. Man muß bedenken, daß die sog. „Reindarstellung" von Biokolloiden ein relativer Begriff ist. Was vom allgemein chemi-

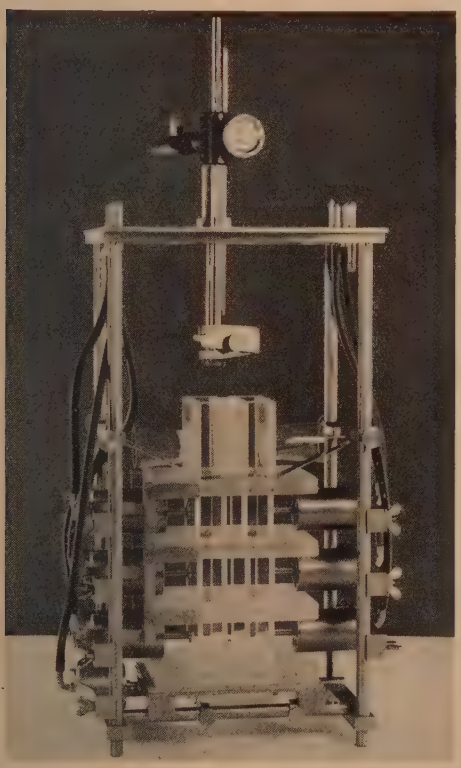


Fig. 12. Makro-Elektrophorese-Apparat für präparative Trennungen von ca. 150 ccm.

[2]) Die oben erwähnte δ-Grenzfläche bei Serum-Elektrophorese ist ein Beispiel einer derartigen Anomalie.

schen Standpunkt als ein Komplex mit hartnäckig festhaftenden Verunreinigungen betrachtet wird, kann vielleicht eine wichtige biologische Rolle spielen. Wenn der Chemiker auf solchen Gebieten die feineren Gesetzmäßigkeiten der Natur kennenlernen will, muß er bereit sein, zunächst möglichst schonende Methoden zu Hilfe zu nehmen.

Zusammenfassung.

Als Charakteristikum zur Unterscheidung zwischen verschiedenen Eiweißkörpern hat die elektrophoretische Beweglichkeit besondere Bedeutung erworben. Die Beweglichkeitsunterschiede lassen sich auch für präparative Trennungen ausnutzen, auch kann man durch „elektrophoretisch-optische Analyse" wertvolle Aufschlüsse über die Zusammensetzung verschiedener nativer Eiweißmischungen bekommen (z. B. Blutserum). Es werden einige neuere experimentelle Anordnungen für diese Zwecke beschrieben, die für genaue Beweglichkeitsbestimmungen und weitgehende Trennungen geeignet sind. Beispiele der Anwendung dieser Methoden aus verschiedenen Gebieten der Eiweißchemie werden angeführt mit besonderer Aufmerksamkeit auf einige serologische, immunchemische und enzymchemische Fragen.

Literatur.

1. H. Bennhold, Verh. dtsch. Ges. inn. Med., XLII. Kongr. (Wiesbaden 1930), 353; XLIII. Kongr. (Wiesbaden 1931), 211; Erg. inn. Med. Kinderheilk. **42**, 275 (1932); Kolloid-Z. **62**, 129 (1933).
2. H. Theorell, Biochem. Z. **223**, 93 (1930); **275**, 1, 11, 19, 30 (1934); Naturwiss. **22**, 289 (1934); Biochem. Z. **278**, 291 (1935); Abderhalden's Handb. d. biol. Arbeitsmeth. Abt. V, Teil 10 (Berlin 1936), 1097.
3. Siehe die Monographie von P. H. Prausnitz und J. Reitstötter: Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse in Flüssigkeiten. (Dresden und Leipzig 1931), besonders S. 120, 130, 138, 147.
4. W. E. Ringer, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **95**, 195 (1915).
5. A. Tiselius, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis **7**, 4 (Dissertation 1930). Siehe auch derselbe, Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmeth. Abt. IIIB (Berlin 1927), 629. Siehe auch (7) unten.
6. A. Tiselius, Trans. Faraday Soc. **33**, 524 (1937); Svensk Kemisk Tidskrift **50**, 58 (1938) (in englischer Sprache).
7. K. O. Pedersen, Kolloid-Z. **63**, 268 (1933).
8. K. Landsteiner, L. G. Longsworth, J. van der Scheer, Science **88**, 83 (1938).
9. A. Tiselius, Biochem. J. **31**, 1464 (1937).
10. E. Stenhagen, Biochem. J. **32**, 714 (1938).
11. A. Tiselius und E. A. Kabat, Science **87**, 416 (1938); J. exper. Med. **1938**.
12. A. Tiselius und F. Horsfall jr. Erscheint demnächst in J. exper. Med.
13. I.-B. Eriksson-Quensel und The Svedberg, Biol. Bull. **71**, 498 (1936).
14. G. S. Hartley und J. S. Moilliet, Proc. Roy. Soc. A **140**, 141 (1933).

Diskussionsbemerkungen:

Teunissen (Leiden): Wie ist der Einfluß des Ladungszustandes der Kolloide?

Bei Vereinigung von Solen von +- und —-Kolloiden entstehen Komplexe. Diese können +, neutral oder — sein, abhängig von dem Verhältnis der Mengen +- und —-Kolloide. Werden dann diese Komplexe bei den elektrophoretischen Versuchen auseinandergezogen oder wandern sie im ganzen zur Anode oder zur Kathode?

Tiselius (Upsala) Antwort: Die Komplexe werden nur dann durch Elektrophorese aufgespaltet, wenn sie in Lösung größtenteils in ihren positiven und negativen Bestandteilen dissoziiert sind. Meistens hat man aber feststellen können, daß beim Vermischen von Eiweißkörpern von verschiedenem Ladungszeichen solche Komplexe nicht entstehen, so daß die Trennung quantitativ erfolgt. Es gibt aber Proteine (z. B. die stark basischen Protamine und Histone), die offenbar eine Ausnahme machen.

Schmidt (Marburg): Dem Vortrag von Herrn Tiselius nach zu urteilen, entsteht bei der Immunisierung von Kaninchen nur eine Vermehrung eines an sich schon normal vorhandenen Globulinteiles, während beim Pferd unter gleichen Umständen sich ein Globulinanteil bildet, der vorher nicht im Serum ist. Kommt es nun bei Kaninchen, die mit zwei verschiedenen Antigenen gleichzeitig immunisiert werden, ebenfalls nur zu einer Vermehrung des mit Gamma bezeichneten Globulins oder sind dann auch Alpha- und Beta-Globuline beteiligt? (Herr Tiselius antwortet, daß auch bei Immunisierung mit verschiedenen Antigenen bei Kaninchen nur die Gamma-Globuline vermehrt werden.)

Es muß aber hervorgehoben werden, daß die Gamma-Globuline nur elektrochemisch ähnlich sind, daß sie in manchen anderen Hinsichten, z. B. bezüglich serologischer Spezifität verschieden sein müssen.

v. Mutzenbecher (Frankfurt a. M.-Höchst): 1. Steht die Breite der Schlierenbänder in Beziehung zur Konzentration, oder beruht sie lediglich auf Inhomogenität?

2. Sind die Globulin-Komponenten schon serologisch untersucht?

Tiselius (Upsala) Antwort: 1. Die Breite der Schlierenbänder beruht sowohl auf der Konzentration der Inhomogenität, als auch auf der willkürlichen Lage der Schlierenblende. Durch Aufnahmen mit der Skalenmethode kann man aber die Homogenität genau beurteilen.

2. Eine serologische Differenzierung der elektrophoretisch hergestellten Serumkomponenten ist noch nicht ausgeführt, hauptsächlich weil nur sehr geringe Mengen davon dargestellt worden sind. Mit dem großen, präparativen Apparat scheint es jetzt möglich, genügende Mengen zu bekommen, und diese

wichtige Frage hoffe ich deshalb bald studieren zu können.

v. Hahn (Hamburg): Frage, ob Eiweißlösungen, aus denen eine Fraktion elektrophoretisch entfernt worden ist, eine anaphylaktische Wirkung ausüben.

Frage, ob man die Wirksamkeit des Rekonvaleszentenserums bei Poliomyelitis eventuell mit diesen Methoden ermitteln kann.

Tiselius (Upsala) Antwort: Versuche in dieser Richtung sind noch nicht angestellt.

Polarisationsoptische Analyse eines Eiweiß-Lipoid-Systems, erläutert am Außenglied der Sehzellen.

Von W. J. Schmidt. (Eingegangen im September 1938)

(Aus dem Zoologischen Institut der Universität Gießen.)

Einleitung.

Noch nicht lange liegt die Zeit hinter uns, da man die Lösung der Rätsel des Lebens von einer eindringenden Kenntnis des Aufbaues der Eiweißmolekel erwartete (E. Pflüger's „lebendes Eiweiß"). Solche Hoffnung hat insofern nicht betrogen, als die Artspezifität der Eiweißkörper — wie sie etwa in den Unterschieden der Proteinkomponente des Hämoglobins verschiedener Herkunft oder in den serologischen Reaktionen klar zutage tritt — eine innige Beziehung verrät zwischen dem Speziesbild eines Organismus und dem feineren Verhalten seiner Eiweißsubstanzen. Ja, seitdem man die Eiweißmolekel als Polypeptidkette erkannt hat, ist es sehr wahrscheinlich geworden, daß die lineare Folge der Erbanlagen im Chromosom durch die Art und Reihung der Seitengruppen (am mittleren Kohlenstoffatom der Aminosäurereste) verkörpert wird, welche die zum Chromosom gebündelten Eiweißfadenmolekeln tragen (Koltzoff, Przibram, Wrinch). Die bei den Hunderttausenden von Tier- und Pflanzenarten erforderliche Verschiedenheit eines solchen chromosomalen „Eiweißmusters", das, von einer Generation zur anderen weitergegeben, in jeder die Entfaltung des Artbildes bestimmt, ist durchaus gegeben, wenn man die Zahl der Isomerien der bekannten Aminosäuren und ihrer Kombinationen in der Eiweißmolekel in Rechnung setzt. Die in allen Kernen gleiche Alphathymonukleinsäure, die dem Histologen als die färbbare Substanz des Kernes so vertraut ist, scheint nur ein Hüll- und Stützgerüst für die Proteine zu liefern.

Aber trotz dieser offensichtlich großen Bedeutung der Proteine im Organismus hat es etwas Bedenkliches, eine Körperklasse aus dem ganzen so verwickelten chemischen Getriebe der Zelle als den eigentlichen „Träger des Lebens" herauszuheben. Wissen wir doch z. B., daß der Organismus sehr wesentliche Energiebeträge nicht durch Veratmung von Eiweiß, sondern durch Oxydation und Vergärung von Kohlehydraten gewinnt. Und nicht minder bekannt ist die große und unentbehrliche Rolle der anorganischen Ionen etwa für Wasserhaushalt, Quellungszustand und Erhaltung des osmotischen Druckes der Zellen. Solche Überlegungen warnen davor, nur in den Eiweißsubstanzen das eigentliche Lebende in der Zelle zu erblicken, und sie drängen dazu, nicht in dieser oder jener Stoffklasse, sondern in dem Zusammenwirken aller das Verständnis für die Lebensvorgänge zu suchen.

Die Zelle ist aber auch nicht etwa nur ein Gemisch der verschiedenen Baustoffe, wogegen schon die mikroskopisch sichtbare Differenzierung spricht. Und das Wesen selbst mikroskopisch-homogenen Zytoplasmas wird nicht genügend umschrieben, wenn man es angesichts seiner oft solartigen Beschaffenheit als ein hydrophiles Suspensionskolloid von Eiweißstoffen, Kohlehydraten, Lipoiden usw. auffaßt, in dem das reichlich vorhandene Wasser das Dispersionsmittel für die Kolloide und das Lösungsmittel für die Elektrolyte darstellt. Sondern wir müssen annehmen, daß auch in optisch homogenem Zytoplasma die verschiedenen stofflichen Komponenten sich in einem dynamischen Abhängigkeitsverhältnis und also auch in einem geordneten submikroskopischen Gefüge befinden. Wie wäre es sonst verständlich, daß Protoplasma durch Druck abgetötet werden kann?

Wie nun die Eiweißkörper des Zellkerns, gemäß ihrer oben angedeuteten Rolle bei der Vererbung, sich als der ruhende Pol in der Erscheinungen Flucht erweisen, ein Verhalten, das mit ihrer verhältnismäßig großen chemischen Stabilität in Einklang ist, so wird man auch ähnlichen Gedankengängen über ihre Bedeutung für das Zellganze Raum geben wollen. R. A. Peters und J. Needham nehmen ein Eiweißskelett an, das Kern und Zytoplasma durchzieht und in innigem Kontakt mit den übrigen Bestandteilen den Ablauf der chemischen Reaktionen „kontrol-

liert" (Zytoskelettheorie). Dieses submikroskopische Eiweißskelett hat man sich im Zytoplasma als sehr zerbrechlich, aber wieder regenerierbar vorzustellen, ähnlich wie in einem thixotropen Gel nach Störung das alte Gefüge bald sich wieder herstellt. Die festesten Bereiche dieses Gerüstes dürften wohl an der Oberfläche der Zelle und den Grenzflächen zwischen Kern und Plasma und anderen Zellteilen als Proteinfolien liegen, von denen Ketten in das Zytoplasma hineinragen. Ein solches Gerüst erlaubt auch lokale chemische Reaktionen. Ähnliche Gedanken hat Frey-Wyssling in seiner Haftpunkttheorie des Protoplasmas zum Ausdruck gebracht, nach der Proteinfadenmolekeln ein zartes Molekulargerüst bilden, indem Haupt- und Seitenketten an den Berührungspunkten aneinander haften. Die Haftpunkte wechseln im Leben unaufhörlich, und so wird unter anderem verständlich, wie das Protoplasma trotz geregelter Lage seiner verschiedenen Bestandteile sich wie eine Flüssigkeit verhalten kann.

Zu den Stoffen, die mit dem Eiweißskelett in innigster Beziehung stehen, gehören die Lipoide, die, mit jenem verglichen, eine labilere Phase der Zelle darstellen. Sie sind wie die chemisch verwandten Fette in organischen Solventien löslich, zugleich aber in Wasser quellbar. Diese seltsame Vereinigung von wasserfeindlichen und -freundlichen Eigenschaften erklärt sich aus der Anwesenheit von lipophilen und hydrophilen Gruppen in der Lipoidmolekel. Im Lezithin z. B., dem bekanntesten Vertreter der Lipoide, trägt ein Glyzerilrest 2 Fettsäureketten und eine hydrophile (stickstoff- und phosphorhaltige) Gruppe. Bei Zugabe von Wasser zu Lezithin ordnen sich die Lipoidmolekeln selbsttätig und liefern wasserreiche gelartige Systeme, die sogen. Myelinschläuche. In ihnen stehen die Lezithinmolekeln mit der großen Achse radial und sind zu bimolekularen Schichten geordnet, wobei die unimolekularen Partner ihre hydrophilen Molekelpole nach außen kehren, so daß auch die Oberfläche eines in Wasser entstandenen Myelinschlauches hydrophil ist. Als Baugruppen des Lipoids sind die wasserfeindlichen, chemisch trägen Fettsäuren — Neutralfette erscheinen im Betrieb der Zelle als Reservestoffe (Speicherfett) — auf eine Form gebracht, die beim Stoffwechsel leichter angreifbar und zur feinbaulichen Verwendung mit hydrophilen Komponenten, wie Eiweiß, geeignet ist (Zellfett).

Lipoide sind in allen darauf näher geprüften Zellen vorhanden, manchmal in mikroskopisch sichtbaren kleinsten Gebilden (Liposomen); auch die als „Golgi-Apparat" und „Mitochondrien" bezeichneten weitverbreiteten Zellorganelle enthalten reichlich Lipoid. In anderen Fällen freilich ist der Lipoidgehalt so gering, daß er nur im Extrakt chemisch nachgewiesen werden kann. Solches Herauslösen der Lipoide setzt manchmal stärkere chemische Eingriffe voraus, so daß man an Lipoideiweißverbindungen gedacht hat. Besonders reichlich vorhanden findet man die Lipoide in den roten Blutzellen, im Sarkoplasma der Muskelzellen, in Eizellen und vor allem in den Nervenzellen und ihren Ausläufern, den Nervenfasern.

Die physiologische Rolle der Lipoide läßt sich dahin kennzeichnen, daß sie auf der Zelloberfläche in Lipoideiweißmembranen einen wichtigen Anteil bei der Auswahl der aufzunehmenden Stoffe haben (Overton), im Zellinneren aber hydrophile Elemente gegeneinander abgrenzen, und es so z. B. möglich machen, daß Vakuolen mit wässerigem Inhalt in dem hydrophilen Zytoplasma sich erhalten. Die besondere Aufgabe der Lipoide im Nervensystem ist noch nicht näher bekannt, aber zweifellos bedeutungsvoll, wie die Abhängigkeit der Leitungsgeschwindigkeit von der Dicke der Markscheide der Nervenfasern erkennen läßt. Zu solchen mehr physikalischen Leistungen kommen, wie schon angedeutet, chemische, indem die Lipoide Durchgangsstufen für den Fettabbau darstellen.

Die bisherigen Betrachtungen waren mehr theoretischer Art; sie sollten erläutern, wie wichtig eine nähere Kenntnis von der feinbaulichen Beziehung zwischen Lipoiden und Proteinen ist. Diese Verhältnisse können nun an lipoidreichen Zellen und Geweben, in denen ein geordneter Feinbau sich auf mikroskopische Bereiche erstreckt, an Hand der Polarisationsoptik näher untersucht werden. Ein besonders geeignetes Beispiel hierfür geben die Außenglieder der Sehzellen (Stäbchen- und Zapfenzellen) bei den Wirbeltieren, insbesondere vom Frosch.

Polarisationsoptische Analyse des Außengliedes der Sehzellen vom Frosch.

1. Mikroskopischer Aufbau der Stäbchenzellen.

Bekanntlich lassen sich in der Netzhaut der Wirbeltiere und so auch des Frosches zweierlei Sehzellen unterscheiden, die Stäbchen- und die Zapfenzellen, von denen die ersten dem Dämmerungssehen, die zweiten dem Farbensehen dienen. Wir wollen uns hier an die Stäbchenzellen halten wegen der beträchtlicheren Größe ihres Außengliedes; doch möchte ich be-

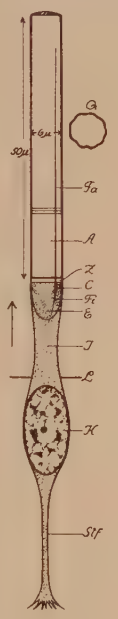


Fig. 1
Stäbchenzelle vom Frosch: Stf Stäbchenfaser, K Zellkern, L Membrana limitans externa, I Innenglied, E Ellipsoid, Fi Innenfaden, C Centriol, Z Zwischenscheibe, A Außenglied (darin an einer Stelle die Querstreifung angedeutet), Fa Außenfaden; Q Querschnitt des Stäbchens. Der Pfeil gibt die Richtung des Lichteinfalles an.

merken, daß das Außenglied beider Zellen trotz verschiedener Gestalt (hier stäbchen-, dort zapfenförmig) gemäß der optischen Analyse grundsätzlich denselben Aufbau darbietet, wenn man von dem Fehlen des Sehpurpurs bei den Zapfenzellen absieht.

Die Stäbchenzelle (Fig. 1) umschließt in ihrem basalen (dem Augeninneren zugekehrten) Teil den Zellkern (K). Unterhalb desselben verjüngt sich der Zellenleib zur „Stäbchenfaser" (Stf), die mit einer konischen Anschwellung, der einige Fäserchen entspringen, endet; sie dient zur Fortleitung der vom Licht erzeugten Erregung. Oberhalb des Kernes stößt die Zelle durch die „äußere Grenzmembran" (L) der Netzhaut hindurch und bleibt als sogen. Innenglied (I) gedrungener. Das Innenglied enthält an seinem distalen Ende ein stärker lichtbrechendes ellipsoidales Gebilde, das nach außen hin quer abgeschnitten erscheint (Stäbchenellipsoid E).

Dann folgt durch eine schmale Kittscheibe (Zwischenscheibe Z) mit der Zelle verbunden das Außenglied (A) als ein stark lichtbrechender Zylinder („Stäbchen") von etwa 50 μ Länge und 6 μ Durchmesser, der am basalen Ende eben, am freien Ende durch einen flachkuppeligen Aufsatz leicht gewölbt abschließt. Das Außenglied ist von einer Hülle aus widerstandsfähigem Eiweiß (Neurokeratin) umschlossen. Längs durch die Hülle des Außengliedes zieht ein feiner Faden (Außenfaden Fa), der von dem im Ellipsoid gelegenen Centriol (C) entspringt; ein ähnlicher, aber kürzerer Faden (Innenfaden Fi), reicht von diesem ins Innenglied. Die Oberfläche des Stäbchens zeigt Längsriefen, die vor allem am Querschnitt (Q, Fig. 1) hervortreten.

Der Inhalt des vollkommen unversehrten Außengliedes erscheint selbst unter starken Vergrößerungen vollkommen homogen. Erst wenn das äußerst quellungsempfindliche Gebilde sich verändert, was selbst in Augenflüssigkeit und leicht in Wasser eintritt, kommt eine äußerst feine Querstreifung zutage (in Fig. 1 an einer Stelle angedeutet), die zunächst nur bei schiefer Beleuchtung wahrnehmbar ist, allmählich aber unter Verlängerung des Stäbchens sich vergröbert und zu seinem Zerspalten in Richtung der Querlinien führt. Ja durch geeignete Verfahren kann man das Stäbchen in zahlreiche feinste Plättchen zerlegen, deren Dicke nach M. Schultze bei 0,5 μ liegt, also an der Grenze des Auflösungsvermögens des Mikroskopes. Aus den geschilderten Erscheinungen hatte bereits der genannte Forscher geschlossen, daß der Inhalt des Stäbchens aus abwechselnden Scheiben einer leichter und einer weniger leicht quellbaren Substanz besteht, die zu einer Säule übereinandergeschichtet sind. Diese Scheiben sind offenbar so dünn und so dicht gepackt, daß ihre Schichtenfolge am unversehrten Stäbchen nicht mehr durch das Mikroskop aufgelöst werden kann; erst wenn die Struktur durch Quellung vergröbert wird, tritt der Plättchenaufbau hervor. Auch A. Stilo kam auf Grund von Dunkelfeldbeobachtungen zur Auffassung, das Außenglied bestehe aus zweierlei Substanzen, von denen die eine gelartige Scheiben bilde, zwischen denen die andere, weit labilere liege. Durch Quellung mißhandelt, kann das Außenglied in Tropfen zerfallen.

Wie man ferner weiß, enthält der Inhalt des Außengliedes neben Protein ein Phospholipoid (Lezithin), das von E. Kühne „Myeloid" genannt wurde und sich ähnlich wie das Nervenmark mit Osmiumsäure schwärzt. Angesichts des bekannten starken Quellungsvermögens des Lezithins dürften die quellbaren Zwischenglieder aus dem Lipoid gebildet sein.

Schließlich findet sich im Außenglied der Stäbchenzellen der Sehpurpur (Rhodopsin), eine Karotineiweißverbindung, die in der Netzhaut aus Vitamin A und Protein aufgebaut wird (G. Wald)[1]). Am Tageslicht bleicht der Sehpurpur durch Zerfall in seine Komponenten über Sehgelb alsbald vollkommen aus; er wird aber — auch am isolierten Bulbus — in der Dunkelheit regeneriert, sofern die Netzhaut in Berührung mit dem Pigmentepithel bleibt. Zur Untersuchung des Sehpurpurs hält man einen Frosch eine Zeitlang im Dunkeln, um das Rhodopsin anzureichern, und öffnet das Auge bei rotem Licht.

Das Außenglied der Sehzellen ist der Ort, an dem das Licht (das in Richtung des Pfeiles der Fig. 1 einfällt und die übrigen Schichten der Netzhaut bereits durchlaufen hat), absorbiert, die spezifische Erregung der Sehzellen auslöst; die Kenntnis seines Feinbaues ist daher auch von

[1]) G. Wald, J. gen. Physiol. **19**, 351 (1935).

hohem physiologischen Interesse. Bei der Dunkeladaptation geht die Anreicherung des Sehpurpurs zeitlich mit der Steigerung der Lichtempfindlichkeit der Netzhaut parallel und die Helligkeitskurve seines Absorptionsspektrums schmiegt sich der Empfindlichkeitskurve für die verschiedenen Wellenlängen an.

2. Die Polarisationsoptik des frischen Stäbchens.

Bewegt man ein Stück der Netzhaut vom Frosch in Augenflüssigkeit auf dem Objektträger hin und her, so lösen sich massenhaft die Außenglieder der Stäbchenzellen ab, und man kann sie bequem im Polarisationsmikroskop untersuchen. Zwischen gekreuzten Nikols (Fig. 2a) löschen sie längs aus, während sie bei Durchblick nach der Achse unter allen Azimuten dunkel bleiben. Mit der Gipsplatte Rot I geprüft, erweist sich das Vorzeichen der Doppelbrechung als positiv in bezug auf die Länge (Fig. 2b). Nach der Gesamtheit dieser Feststellungen haben bereits G. Valentin (1861, 1862) und M. Schultze (1867) die Doppelbrechung des Stäbchens als positiv einachsig mit längs verlaufender optischer Achse bezeichnet. Die Polarisationsfarbe des ausgebleichten Stäbchens ist grau, die des sehpurpurhaltigen bläulich oder lila. Der Gangunterschied Γ schwankt etwas (Unterschiede des Lezithingehaltes; s. S. 142); er geht selten über 10 mμ hinaus, ja bleibt oft darunter. Daraus und aus der Dicke d der Stäbchen (6 μ) ergibt sich die Stärke der Doppelbrechung $n_a - n_o$ nach der Beziehung $n_a - n_o = \frac{\Gamma}{d}$ zu 0,0017 im Maximum.

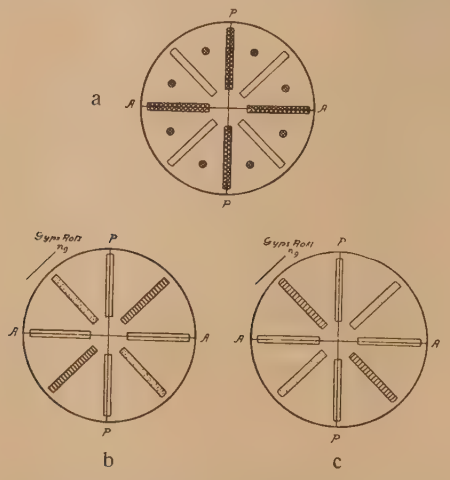


Fig. 2. Polarisationsoptik des Stäbchens: a) und b) in frischem Zustand, und zwar a) Auslöschungserscheinungen zwischen gekreuzten Nikols in Längsansicht und am Querschnitt (die optisch unwirksamen Lagen schraffiert); b) Bestimmung des Vorzeichens der Doppelbrechung mit der Gipsplatte Rot I (Additionsfarben gestrichelt, Subtraktionsfarben punktiert): positive Doppelbrechung in bezug auf die Länge; c) Umkehr des Vorzeichens der Doppelbrechung nach Behandlung mit Alkohol oder Osmiumsäure: negative Doppelbrechung in bezug auf die Länge. AA Schwingungsrichtung des Analysators, PP des Polarisators, ng Schwingungsrichtung großer Brechzahl in der Gipsplatte Rot I.

3. Der Einfluß von Alkohol auf die Polarisationsoptik des Stäbchens.

F. Dimmer (1894) hatte nun an der menschlichen Retina beobachtet, daß die Stäbchen- und Zapfenaußenglieder unter Einwirkung von Alkohol das Vorzeichen der Doppelbrechung umkehren (Fig. 2c), und V. Franz (1933, 1934) stellte das gleiche an den Stäbchen des Frosches fest. Nun schwindet mit dem Wandel des Vorzeichens auch der fettartige Glanz des Stäbchens und ferner scheiden sich aus Alkohol, der die geschilderte Veränderung an den Stäbchen ausgelöst hat, beim Verdunsten kugelige und schlauchförmige doppelbrechende Myelinfiguren mit radialer positiver optischer Achse ab, also von der gleichen Art, wie die Markscheide des Nerven sie liefert. Daher muß man schließen, daß der Alkohol das Lipoid aus den Stäbchen herauslöst, und weiter, daß die positive Doppelbrechung des frischen Außengliedes auf der Anwesenheit des Lipoides in ihm beruht.

Wir wissen ferner aus der Vereinigung röntgenographischer und optischer Befunde an orientierten Lipoidschichten, daß die stäbchenförmigen Molekeln dieser Substanzen positiv in bezug auf die Länge wirken und die optische Achse senkrecht zu den Schichtebenen (parallel zur Molekellänge) geht. So ergibt sich aus der positiv einachsigen Doppelbrechung des frischen Stäbchens der Schluß, daß die Lipoidmolekeln mit ihrer Länge der Achse des Außengliedes parallel verlaufen.

4. Die Lamellardoppelbrechung des lipoidfreien und lipoidhaltigen Stäbchens.

Es fragt sich nun, worauf die negative Doppelbrechung des durch Alkohol lipoidfrei gemachten Außengliedes beruht. Diese ist nach Stärke und Vorzeichen abhängig von der Brechzahl der durchtränkenden Flüssigkeit, so wie es Fig. 3a darstellt, die nach Imbibitionsversuchen an gut fixierten Querschnitten (10 μ Dicke) durch die Netzhaut gewonnen wurde:

Auf der Abszisse ist die Brechzahl der benutzten Flüssigkeit, auf der Ordinate die Stärke der Doppelbrechung, gemessen am Gangunterschied Γ, abgetragen und zwar positive Doppelbrechung oberhalb, negative unterhalb der Abszisse, die somit die Linie der Isotropie darstellt. Man sieht: bei Variation der Brechzahl n_2 der durchtränkenden Flüssigkeit von 1,33 bis 1,74 (Wasser 1,33, Xylol 1,49, Benzylalkohol 1,54, Zimtöl 1,60, Alphamonobromnaphthalin 1,66, Methylenjodid 1,74) wechselt die Doppelbrechung zweimal das Vorzeichen. Und zwar sinkt von 1,33 zunächst die negative Doppelbrechung allmählich bis zu Isotropie bei 1,54, dann tritt steigende positive Doppelbrechung auf, die bei 1,6 das Maximum erreicht, darauf wieder bis zu Isotropie bei 1,66 abfällt und schließlich in steigende negative Doppelbrechung übergeht (bis 1,74). Auf dem Querschnitt des Stäbchens tritt im Imbibitionsversuch niemals Doppelbrechung auf, so daß die Lage der optischen Achse parallel der Stäbchenlänge stets erhalten bleibt.

Derartiger Gang der Doppelbrechung in Abhängigkeit von der Brechzahl der imbibierenden Flüssigkeit ist kennzeichnend für das Zusammenwirken von negativer Form- und positiver Eigendoppelbrechung. Unter Formdoppelbrechung versteht man eine solche, die lediglich durch die Form und Anordnung der beiden Komponenten eines Mischkörpers im Sinne von O. Wiener erzeugt wird, also auch bei isotropen Komponenten auftreten kann. Die beiden Anteile müssen anisodiametrisch gestaltet sein, sich in der Brechzahl unterscheiden und ihre Durchmesser und Abstände müssen (wenigstens in einer Richtung) klein sein im Vergleich zur Wellenlänge des Lichtes. Insbesondere ist negativ einachsige Formdoppelbrechung das Kennzeichen für einen Schichtenmischkörper aus regelmäßig abwechselnden Platten von zweierlei Brechzahl, wobei die optische Achse (A) senkrecht zur Plattenebene verläuft (Fig. 3b). Man stelle sich vor, die Platten mit der Brechzahl n_1 seien fest und isotrop, die mit der Brechzahl n_2 aber flüssig, und es würde nun n_2 in einem Bereich variiert, der n_1 als Mittelwert einschließt. Dann erhält man eine Kurve nach Art der Fig. 3c. Das heißt: die Doppelbrechung verschwindet (Fußpunkt der Kurve), wenn die Flüssigkeit die gleiche Brechzahl hat wie die Platten ($n_1 = n_2$), und sie steigt an mit dem Unterschied der Brechzahlen n_1 und n_2, gleichgültig, welche von beiden den größeren Wert hat. Eine solche Kurve wird als Formdoppelbrechungskurve bezeichnet, bei einem Schichtenmischkörper insbesondere als Lamellardoppelbrechungskurve.

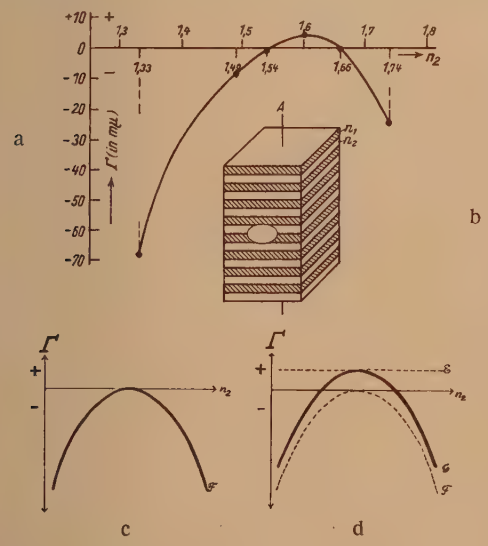


Fig. 3. a) Abhängigkeit der Doppelbrechung (Gangunterschied Γ) der Stäbchen von der Brechzahl der imbibierenden Flüssigkeit n_2; b) Schichtenmischkörper aus Platten von den Brechzahlen n_1 und n_2 (mit eingetragener Indexellipse); c) Abhängigkeit der Doppelbrechung eines Schichtenmischkörpers von der Brechzahl der imbibierenden Flüssigkeit n_2: Formdoppelbrechungskurve F; d) Zusammenwirken von negativer Formdoppelbrechung (F) mit positiver Eigendoppelbrechung (E) zur Gesamtdoppelbrechung (G) (Doppelbrechung gemessen am Gangunterschied Γ).

Die am Stäbchen ermittelte Kurve der Formdoppelbrechung (Fig. 3a) unterscheidet sich nun von einer Lamellardoppelbrechungskurve (Fig. 3c) dadurch, daß sie zweimal die Linie der Isotropie schneidet, gleichsam als ob die erste Kurve um einen gewissen Betrag nach oben hin, in das Gebiet der positiven Doppelbrechung verschoben wäre. Daher besteht am Fußpunkt der Kurve (Fig. 3a) nicht Isotropie, sondern ein gewisser Betrag von positiver Doppelbrechung: d. h. der feste Anteil des Mischkörpers (Protein) ist selbst doppelbrechend: Eigendoppelbrechung. Wie Fig. 3d erkennen läßt, führt Zusammenwirken einer konstanten, d. h. von der Imbibition unbeeinflußten positiven Eigendoppelbrechung (E) mit der Schichtendoppelbrechung die Kurve F in die Kurve der Gesamtdoppelbrechung (G) über. An den beiden Isotropiepunkten (Fig. 3a und 3b) heben sich Form- und Eigendoppelbrechung gleicher Stärke kraft verschiedenen Vorzeichens auf. (Näheres über diese Eigendoppelbrechung s. S. 143.)

Die negative Formdoppelbrechung des lipoidfreien Außengliedes bezeugt also seine

submikroskopische Schichtung quer zur Länge (optischen Achse), wofür ja auch die bereits erwähnten Aufblätterungserscheinungen sprechen. Und zwar dürfte bei der Durchtränkung die Flüssigkeit sich wesentlich am Ort der herausgelösten Lipoidscheiben befinden. (Über etwaigen Einfluß der Imbibition auf die Proteinscheiben s. S. 145). Wenn aber im frischen Stäbchen eine abwechselnde Folge von Lipoid- und Eiweißschichten vorliegt, muß auch das lipoidhaltige Stäbchen Schichtendoppelbrechung besitzen, falls die beiden Anteile verschiedene Brechzahl haben. Die Brechzahl des Proteins (freilich für das fixierte Stäbchen) kann man aus der Kurve Fig. 3a für Stäbchen entnehmen, dort wo die Formdoppelbrechung aufgehoben ist (Fußpunkt der Kurve); sie beträgt ungefähr 1,60, ist also ungewöhnlich hoch; die Brechzahl des Lipoids läßt sich in erster Annäherung der des Nervenmarks gleichsetzen, die bei 1,50 liegt. Es besteht also ein Unterschied in der Brechzahl der beiderlei Scheiben beim frischen Stäbchen, und daher muß auch dieses Schichtendoppelbrechung darbieten. Jedoch wird die Lamellardoppelbrechung von der stärkeren Doppelbrechung des Lipoides überkompensiert, so daß die geschilderte schwache positive Doppelbrechung (s. S. 140) verbleibt.

Nun weiß man, daß der Lipoidgehalt des Stäbchens schwankt: unter abgeschüttelten Außengliedern, die lange in einem großen Überschuß 1proz. Osmiumsäure gelegen haben, findet man neben grünbraunen bis -schwarzen myeloidreichen stets Stäbchen von auffallend blasser Farbe, viele von partieller Olivenfärbung, offenbar myeloidarme. Und so versteht man auch, warum bei frischen Stäbchen die Stärke der positiven Doppelbrechung (s. S. 140) wechselt; ja gelegentlich kann schwache negative Doppelbrechung auftreten, dann ist die Formdoppelbrechung im Übergewicht.

5. Die Wirkung der Osmiumsäure auf die Polarisationsoptik des Stäbchens.

Man kann die negative Schichtendoppelbrechung des lipoidhaltigen Stäbchens auch auf folgendem Wege höchst eindrucksvoll erweisen: Setzt man frischem Material 1proz. Osmiumtetroxydlösung zu, so kehrt sich (vgl. Fig. 2c) das Vorzeichen alsbald, ja dort, wo die Lösung reichlich und unverdünnt hingelangt, augenblicklich um — unter Erhaltung der Lage der optischen Achse. Dabei steigt der Gangunterschied des Stäbchens ungefähr auf das 5—6fache an ($\Gamma = 50$—$60\,m\mu$)! Diese Reaktion tritt ein, bevor die Bräunung des Stäbchens deutlich sichtbar wird, und sie kann also nicht etwa mit der orientierten Einlagerung von doppelbrechendem Osmiumdioxydhydrat zusammenhängen, wie sie für die Markscheide der Nerven bekannt ist. Sie erklärt sich vielmehr so, daß die Osmiumsäure die starke positive Doppelbrechung des Lipoides zu schwacher negativer wandelt. Setzt man nämlich Myelinschläuche (hergestellt durch Beigabe von Wasser zu Lezithin oder dem Lipoidextrakt eines Nerven) der Wirkung der Osmiumsäure aus, so sinkt — unter Verminderung der Lichtbrechung — ihre positive Doppelbrechung alsbald und geht schließlich durch Isotropie (bzw. anomale Polarisationsfarben) in schwache negative Doppelbrechung über unter Erhaltung der radialen optischen Achse. Ein solcher Wandel des Vorzeichens also — wie er auch im einzelnen zu erklären sein mag — läuft ebenfalls am Lipoid des Außengliedes unter dem Einfluß der Osmiumsäure ab. Das in natürlichem Zustand kräftig positiv doppelbrechende Lipoid wird schwach negativ doppelbrechend; dadurch kommt die zuvor überkompensierte Doppelbrechung des Schichtkörpers zutage, noch verstärkt durch die jetzt negative Doppelbrechung des Lipoids. Die Senkung der Lichtbrechung des Lipoids (s. oben) vergrößert die Differenz der Brechzahlen der beiden Anteile des Mischkörpers und auch das trägt noch zur Steigerung der negativen Doppelbrechung bei.

Läuft die Osmiumwirkung langsam ab, so vollzieht sich — bei Beobachtung im weißen Licht — der Wandel des Vorzeichens am Stäbchen durch eine Folge abweichender („anomaler") Polarisationsfarben. Diese müssen — an Stelle von Isotropie — erscheinen wegen der verschiedenen Dispersion von Lamellar- und Lipoiddoppelbrechung; die Kompensation tritt infolgedessen für eine Wellenlänge nach der anderen ein.

Auch Kaliumpermanganat- und Sublimatlösung rufen Umkehr des Vorzeichens der Doppelbrechung am frischen Stäbchen hervor. Die erste Reaktion, die man auch an Myelinfiguren auslösen kann, beruht wesentlich auf der orientierten Einlagerung von Manganhydroxyd; die zweite bedarf noch näherer Untersuchung.

6. Gold- und Silberdichroismus der Proteinscheiben.

Wenden wir uns jetzt den Eiweißanteilen des Außengliedes zu. Die bei der Imbibition des lipoidfreien Stäbchens zutage tretende schwache positive Doppelbrechung (s. S. 141) muß auf das Protein bezogen werden. Da nun Proteinmolekeln gemäß den Erfahrungen an tierischen Fasern (Bün-

deln von Fadenmolekeln) positiv doppelbrechend in bezug auf die Länge wirken, so wäre daraus auf längs im Außenglied verlaufende Proteinmolekeln zu schließen. Soweit aber die Eiweißscheiben in Frage kommen, sprechen gegen solche Deutung sehr nachdrücklich die folgenden Beobachtungen, so daß die freilich sehr schwache positive Doppelbrechung einstweilen ungeklärt bleibt; vielleicht ist sie auf die längsgeriefte Hülle des Stäbchens zu beziehen; falls diese Folienstruktur (s. u.) besitzt, würde sie wenigstens am Rande des Außengliedes positiv in bezug auf seine Länge wirken.

Der Aufbau der Proteinscheiben ergibt sich zunächst aus ihrer dichroitischen Gold- und Silberfärbung. Behandelt man fixierte Schnitte durch die Netzhaut mit Goldchlorid- oder Silbernitratlösung und schließt sie dann in Kanadabalsam ein, so wird nach einiger Zeit das Metallsalz durch den Balsam zu Metall reduziert — man kann die Reduktion auch mittels Hydrazinhydrat vor Einschluß der Schnitte in Balsam ausführen — und damit tritt dichroitische Färbung auf: parallel der Schwingungsrichtung des eingeschalteten Nikols erscheint das goldhaltige Außenglied weinrot, senkrecht dazu tief blau (Fig. 4a), während in entsprechenden Lagen des Stäbchens bei Silberfärbung Grünlichgelb und Rostbraun auftritt. Nun bieten gold- und silbergefärbte tierische Fasern (etwa kollagene oder Muskelfasern) den Dichroismus in gegensätzlicher Art dar; bei der Goldfärbung z. B. erscheint die Faser blau, wenn die Schwingungsrichtung des Nikols parallel ihrer Länge geht, senkrecht dazu aber rot (Fig. 4b). Aus der Längsspaltbarkeit, anisodiametrischen Quellung, aus dem Nachweis von positiver Formdoppelbrechung und aus röntgenographischer Untersuchung von Fasern weiß man, daß sie Bündel von Fadenmolekeln darstellen. Man kann also an Hand der Farbe und der Lage des Objektes zur Schwingungsrichtung des Nikols die Strichrichtung der Molekeln ermitteln. So ergibt sich für das Außenglied, daß die Proteinmolekeln quer zu seiner Länge verlaufen (Fig. 4a).

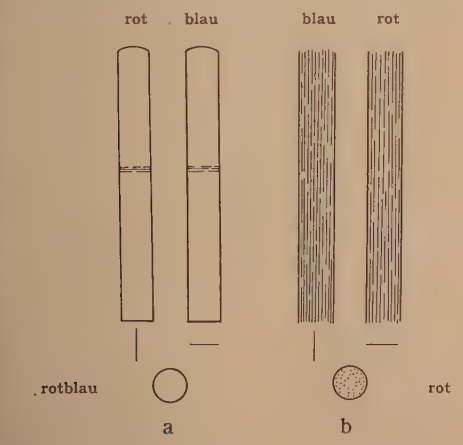


Fig. 4. Golddichroismus des Stäbchens (a) im Vergleich mit dem einer Faser (b). Oben Längsansicht, unten Querschnitt; Schwingungsrichtung des Polarisators durch Strich angegeben.

7. Thermische und chemische Streckung des Stäbchens.

Zu dem gleichen Ergebnis führt die Betrachtung der thermischen und chemischen Streckung des Außengliedes. Schon M. Schultze (1867) hatte beobachtet, daß die Stäbchen bei Behandlung mit Kalilauge sich bis auf das Zehnfache verlängern (Fig. 5); zuerst sieht man die Querstreifung hervortreten, dann verschwindet der durch das Lipoid hervorgebrachte Glanz und manchmal explosionsartig, manchmal auch langsamer, von einem zum anderen Ende des Stäbchens fortschreitend, erfolgt die Streckung unter beträchtlicher Verdünnung. Ähnlich wirken Salpeter- und Schwefelsäure. Auch thermisch läßt sich die Streckung auslösen: beim Erwärmen sinkt zunächst die positive Doppelbrechung, dann verlängert sich unter schlängelnder Bewegung das Stäbchen auf etwa das Doppelte, wobei kleinste Tröpfchen an seiner Oberfläche hervortreten; in diesem Zustande wirkt das Stäbchen schwach negativ doppelbrechend.

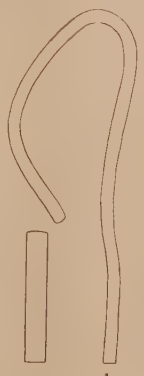


Fig. 5
Thermische und chemische Strekkung des Stäbchens: a) Stäbchen in natürlichem Zustand; b) gestreckt.

Nun kann man bekanntlich an tierischen Proteinfasern, z. B. kollagenen Fasern und Elastoidinfäden, thermisch und chemisch Verkürzung unter Verdickung hervorrufen; und durch röntgenographische Untersuchung ist sichergestellt, daß dieser Vorgang auf Verkürzung der Fadenmolekeln durch Fältelung oder ähnliche Formänderung beruht (Fig. 6a und b). Da nun das Stäbchen bei entsprechenden Einflüssen unter Verdünnung sich verlängert, so müssen die Proteinmolekeln quer zur Länge des Stäbchens verlaufen (Fig. 6c und d).

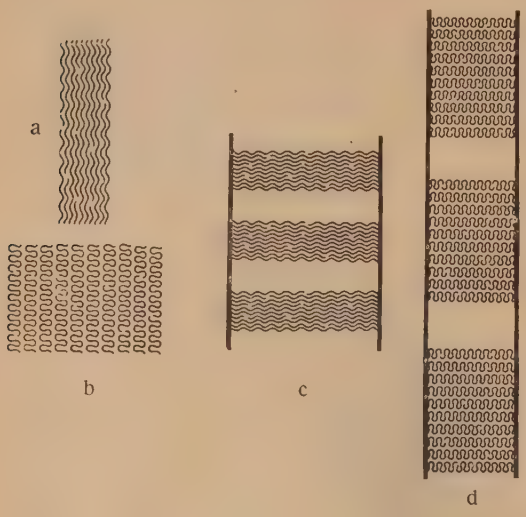


Fig. 6. Thermische und chemische Verkürzung von Fasern, verglichen mit der thermischen und chemischen Streckung des Stäbchens; die Proteinmolekeln als gewellte Linien angedeutet. a) Faser in natürlichem Zustande; b) verkürzt; c) Stäbchen in natürlichem Zustande (nur drei Proteinscheiben dargestellt); d) gestreckt.

Dabei könnten sie auf dem Querschnitt des Stäbchens (in der Flächenansicht der Scheiben) entweder radiäre, zirkuläre oder regellose Anordnung darbieten (Fig. 7). Im ersten Falle müßten die Proteinscheiben in Flächenansicht ein positives Kreuz darbieten, im zweiten ein negatives und im dritten statistische Isotropie. Die Beobachtung ergibt nun, wie schon mehrfach erwähnt, stets Isotropie auf dem Querschnitt des Stäbchens und daher muß man annehmen, daß die Proteinmolekeln auf dem Querschnitt wirr verlaufen. (Damit bleibt freilich schwer verständlich, daß gelegentlich scharf begrenzte Sektoren aus isolierten Plättchen ausbrechen: Fig. 7 unten.) Die Proteinscheiben besitzen also Folienstruktur, wenn man unter Folie eine Platte versteht, in der die Molekeln zwar alle parallel der Fläche, aber in dieser regellos verlaufen.

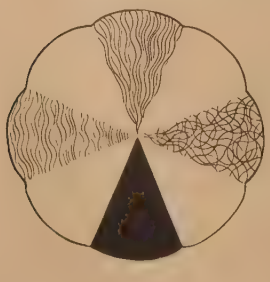


Fig. 7
Mögliche Anordnungsweisen der Proteinmolekeln auf dem Querschnitt des Stäbchens eingetragen in verschiedenen Sektoren: oben radialer, links tangentialer, rechts wirrer Verlauf (unten ein ausgebrochener Sektor angedeutet).

8. Weitere Einzelheiten über den Feinbau der Lipoidlamellen im Stäbchen.

Unser bisheriges Ergebnis lautet: im Außenglied wechseln Protein- und Lipoidschichten regelmäßig miteinander ab; in den ersten verlaufen die Molekeln senkrecht zur Stäbchenachse, in den zweiten parallel dazu. Diese Befunde lassen sich noch etwas im einzelnen ausführen, wenn man die heutigen Einsichten über den Bau von Lipoidlamellen in die Betrachtung einsetzt. Lipoidmolekeln besitzen einen hydrophilen (lipophoben) und einen lipophilen (hydrophoben) Pol (Fig. 8a). Infolgedessen orientieren sie sich auf einer (an Luft grenzenden) Wasseroberfläche bei genügend dichter Packung in unimolekularer Schicht, indem die hydrophilen Molekelpole auf dem Wasserspiegel festgehalten werden (Fig. 8b). Innerhalb ein und desselben Mediums aber bilden sich bimolekulare Lamellen: nur sie genügen beidseitig dem orientierenden Einfluß des Mediums, indem in hydrophiler Umgebung die hydrophilen Molekelpole nach außen weisen, in einer lipophilen aber die lipophilen. Man erkennt das leicht, wenn man sich aus der unimolekularen Lamelle auf dem Wasserspiegel einmal eine Falte in Wasser (B), das andere mal aber in Luft (C) gebildet denkt, oder annimmt, ein Wassertropfen (W′) in Wasser (W) sei von einer Lipoidlamelle (D) umschlossen.

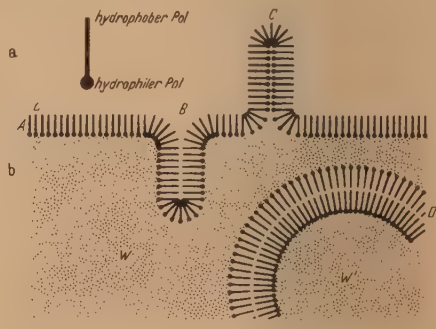
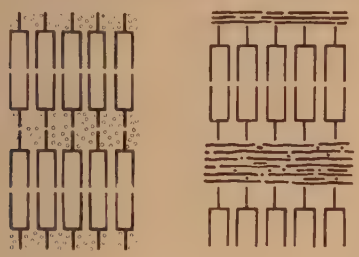


Fig. 8. Orientierung von Lipoidmolekeln zu uni- (A) und bimolekularen (B, C, D) Lamellen; L Luft, W Wasser, W′ Wassertropfen. Aus W. J. Schmidt, Naturwiss. **26**, 488 (1938).

Lezithin ist ähnlich den Fetten ein Ester des Glyzerins; jedoch sind nur zwei Hydroxylgruppen des Glyzerins durch Fettsäuren abgedeckt, während die dritte mit Phosphorsäure und diese ihrerseits mit dem Aminoalkohol Cholin verestert ist. Die Fettsäureketten sind lipophil, die dritte Kette aber durch die Anwesenheit von 2 Hydroxylgruppen hydrophil. Daher stellt man sich vor, daß die Lezithinmolekel (vgl. Fig. 9) stimmgabel-



a b

Fig. 9. Bimolekulare Lamellen von Lezithin, a) mit eingeschalteten Wasserschichten; b) mit eingeschalteten Proteinfolien.

förmig gestaltet ist: die hydrophile Kette wird von den beiden lipophilen abgestoßen. Bilden sich also in hydrophiler Umgebung bimolekulare Lamellen aus Lezithin, so weisen die hydrophilen Molekelpole (Stiele der Stimmgabeln) nach außen. Und wenn mehrere oder zahlreiche solcher Schichten übereinander liegen (wie in den Myelinschläuchen), so muß sich das Wasser dort befinden, wo die hydrophilen Molekelpole benachbarter Lamellen zusammenstoßen (Fig. 9a). Da nun das Eiweiß im Organismus stets hydratisiert ist, indem die hydrophilen Seitenketten der Proteinmolekeln Wasser festhalten, so werden bei einer abwechselnden Folge von Lipoid- und Proteinschichten die bimolekularen Lipoidlamellen ihre hydrophilen Molekelpole dem Protein zukehren müssen (Fig. 9b). So wird es auch im Außenglied sein (vgl. Fig. 11).

Ferner weiß man, daß der freie Rand einer bimolekularen Lamelle abgerundet ist (vgl. Fig. 8 B u. C); lägen hier Längsseiten der Molekeln frei, dann würde der orientierende Einfluß des Mediums herausgefordert. Wir müssen also Entsprechendes für die Lipoidlamellen des Außengliedes annehmen (vgl. Fig. 11 S. 147).

Ob freilich die Lipoidscheiben im Außenglied je eine bimolekulare Lamelle darstellen oder aber Multipla von solchen, die sich umhüllen, bleibt dahingestellt. Die Schichtendoppelbrechung gibt keinen Aufschluß über das Dickenverhältnis der beiderlei Platten; sie könnten von gleicher, aber auch von verschiedener Stärke sein. Da nun das Lipoid leichter quillt als das Protein, dürften die isolierbaren Plättchen des Außengliedes die Proteinscheiben darstellen, und da man weiter auch am gut fixierten lipoidfreien Stäbchen die Proteinscheiben eben mikroskopisch erkennen kann, mag ihre Dicke den Bruchteil eines μ betragen (s. S. 139). Die Lipoidschichten sind also vermutlich dünner als die Proteinlagen. Die verhältnismäßig große Menge des Lipoids im Außenglied freilich spricht gegen einzelne bimolekulare Lamellen; auch die folgenden Beobachtungen weisen wohl nach dieser Richtung.

9. Der Einfluß von Glyzerin, Quellung und Entquellung auf die Doppelbrechung des Stäbchens.

Bereits Valentin (1862) hatte gesehen, daß Glyzerin die positive Doppelbrechung des frischen Außengliedes beträchtlich steigert; nach meinen Messungen erhöht sich der Gangunterschied bis auf das Dreifache ($\Gamma = 30 m\mu$). Das ließe sich gut verstehen als Entquellung eines Schichtsystems von bimolekularen Lipoidlamellen, zwischen die Wasser eingelagert ist. Ein solches System besitzt nämlich neben der positiven Eigendoppelbrechung des Lipoids auch negative Schichtendoppelbrechung. Diese erreicht nach Wiener's Theorie des Mischkörpers ihr Maximum, wenn Wasser- und Lipoidschichten die gleiche Dicke besitzen; dann kann die negative Formdoppelbrechung die positive Eigendoppelbrechung des Lipoids sogar überkompensieren (Nageotte), so daß es zum Wandel des Vorzeichens kommt. Daher beobachtet man bei Quellung (Verlängerung) des Stäbchens stets Senkung der positiven Doppelbrechung. Kräftige Entquellung, wie sie konzentriertes Glyzerin herbeiführt, wird also die Schichtendoppelbrechung der Lipoidscheiben senken, so daß die positive Eigendoppelbrechung verstärkt erscheint. Auch falls Glyzerin an Stelle des Wassers zwischen die bimolekularen Lamellen eindringt, müßte Senkung der Schichtendoppelbrechung eintreten, da der Unterschied der Brechzahlen der beiden Anteile des Mischkörpers verringert würde. Daß Trocknen frischer Stäbchen ihre positive Doppelbrechung erhöht, läßt sich nach dem Gesagten auf Entquellung des Lipoids zurückführen.

Ferner aber darf man auch vielleicht bei den einzelnen Proteinscheiben gemäß ihrer Folienstruktur mit Schichtendoppelbrechung rechnen. Beim Ersatz des in den Proteinfolien befindlichen Wassers durch Glyzerin mindert sich die Differenz der Brechzahlen der beiden Anteile auch dieses Mischkörpers und also wird die negative Formdoppelbrechung der Proteinscheiben gesenkt; in gleichem Sinne würde starke Entquellung der Proteinplatten sich auswirken.

10. Die Einordnung des Sehpurpurs in den Feinbau des Stäbchens.

Es bleibt noch übrig, dem Sehpurpur seinen Ort im Feinbau des Stäbchens anzuweisen. Rhodopsinhaltige Stäbchen sind dichroitisch: der

Sehpurpur ist also orientiert dem Außenglied eingelagert. Geht die Länge des Stäbchens parallel der Schwingungsrichtung des Polarisators, so erscheint es farblos, nach Drehung um 90° rosa (Fig. 10a), wie man bequem an Bündeln von Stäbchen beobachten kann. Mit dem Ausbleichen des Sehpurpurs zu Sehgelb wandelt sich der Dichroismus zu Farblos-Gelb (Fig. 10c). Am stärksten ist die Absorption des Rhodopsins im grünen Spektralbereich, etwa bei 500 mμ: hier läßt sich der Dichroismus am einzelnen Stäbchen deutlich erkennen (Grün—Schwarz, Fig. 10b).

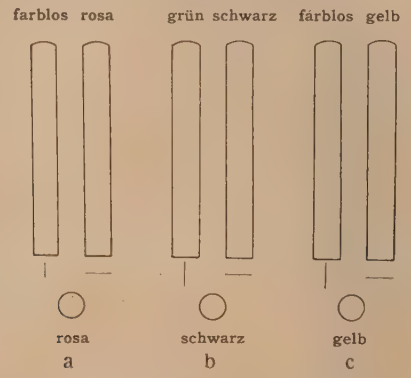


Fig. 10. Natürlicher Dichroismus des Stäbchens durch orientierte Einlagerung des Sehpurpurs. a) Sehpurpurdichroismus im weißen Licht; b) im grünen Licht; c) Sehgelbdichroismus im weißen Licht. Schwingungsrichtung des Nikols durch Strich angegeben. Die unteren Teilfiguren geben die Verhältnisse auf dem Stäbchenquerschnitt wieder.

Absorbiert durch den Sehpurpur wird also das quer zum Stäbchen schwingende „ordentliche" Licht. Und daher kommt bei Lichtdurchgang parallel der Stäbchenlänge (= optische Achse, vgl. Fig. 10 untere Teilfiguren), also in der physiologischen Einfallsrichtung — auch ohne Gebrauch eines Nikols! — die volle Absorption zur Geltung, während in dem Licht, das das Stäbchen nach der Quere durchläuft, die Farbe der ordentlichen und außerordentlichen Welle gemischt sind. Wenn also die durch den Sehpurpur verursachte Färbung beim Durchblick nach der Achse eines Stäbchens besser wahrnehmbar ist als in seiner Längsansicht, so hängt das nicht nur mit der größeren Schichtdicke, sondern auch mit den hier erläuterten Verhältnissen zusammen.

Da der Sehpurpur eine Verbindung von Eiweiß mit dem Vitamin A ist (s. S. 139), muß man ihn wohl in den Proteinscheiben unterbringen. Dafür spricht auch vielleicht, daß nach Aufheben der positiven Doppelbrechung durch Osmiumsäure — also nach Ablauf einer Reaktion, die sich in den Lipoidscheiben vollzieht — der Dichroismus noch eine Zeitlang bestehen bleibt. Karotin ist ausgesprochen lipophil; die Vitamin-A-Molekel, die durch Zerfall der Karotinmolekel in zwei Molekeln unter Wasseraufnahme entsteht, aber hat einen lipophilen und einen hydrophilen Pol. Man kann sich nun vorstellen, daß die stäbchenförmigen Molekeln des Vitamins A längs den Proteinmolekeln verlaufen, wobei ihre Enden an lipophilen bzw. an hydrophilen Seitenketten der Proteinmolekeln verankert sind. Oder aber man nimmt an, die Vitaminmolekeln seien quer zu den Proteinketten geordnet und ihre lipophilen Pole würden diesseits von lipophilen, ihre hydrophilen Pole jenseits von hydrophilen Seitenketten des Eiweißes festgehalten (so dargestellt in Fig. 11.) Da die gestreckten, unter etwa 12° gegen die Länge auslöschenden Karotinkristalle, wie sie in der Möhre vorkommen, parallel dieser Schwingungsrichtung (größerer Brechzahl) die Absorption darbieten, so hat vielleicht die erste Annahme den Vorzug.

11. Künstlicher Dichroismus der Lipoidlamellen des Stäbchens.

Künstlich kann man auch in den Lipoidschichten Dichroismus erzeugen durch Behandeln frischer Stäbchen mit dem Lipoidfarbstoff Nilblausulfat, ähnlich, wie auch Myelinschläuche sich dichroitisch färben lassen. Parallel zur Schwingungsrichtung des Polarisators erscheint das Stäbchen rötlich blau, senkrecht dazu dunkelblau; der genannte Farbstoff wird also orientiert den Lipoidscheiben eingelagert[2]). Bezogen auf die Länge beider Gebilde verhalten sich mit Nilblausulfat gefärbte Myelinschläuche gerade umgekehrt, so daß die gegensätzliche Lage der Lipoidmolekeln — hier radial, dort axial — wie in der verschiedenen Lage der optischen Achse, so auch in der dichroitischen Färbung zum Ausdruck kommt. Nach Färbung mit Nilblausulfat bieten die Außenglieder eine abweichende kupferige Polarisationsfarbe dar, und das Vorzeichen der Doppelbrechung ist im roten Licht negativ in bezug auf die Länge des Stäbchens geworden; so macht sich die orientierte Einlagerung des Farbstoffes auch in der Doppelbrechung bemerkbar.

12. Physiologische Bedeutung des Feinbaues des Außengliedes.

Fig. 11 stellt die gesamten Befunde betr. den Feinbau des Außengliedes in einem Schema dar.

[2]) W. Neurath, Z. Zellf. u. mikr. Anat. **27**, 437 (1937).

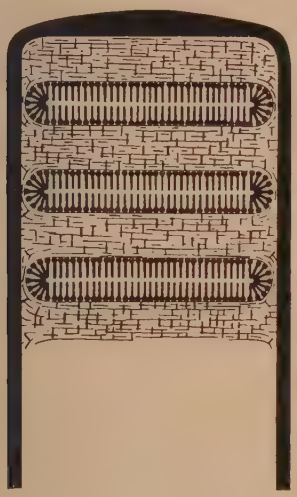


Fig. 11. Schema vom Feinbau des Stäbchens.

Proteinfolien und Lipoidlamellen wechseln regelmäßig miteinander ab, wobei über ihre gegenseitige Dicke nichts vorweggenommen sein soll, ebenso wie die Frage offen bleibt, ob die Lipoidschichten einzelne bimolekulare Lamellen oder Multipla von solchen darstellen. In den Lipoidlamellen kehren die Molekeln die hydrophilen Pole den Proteinfolien zu. Der Sehpurpur ist in den Proteinscheiben als kurze Stäbchen parallel zur Länge des Außengliedes eingetragen (s. S. 146). Hinsichtlich der Größenverhältnisse ist zu beachten, daß die Breite des Stäbchens im Vergleich zur Dicke der Schichten aus zeichnerischen Gründen stark verkürzt wiedergegeben wurde. Da eine bimolekulare Lamelle von Lezithin etwa 50 Å dick ist, das Stäbchen aber eine Breite von etwa $6\,\mu = 60000$ Å hat, so müßten die Lipoidlamellen, falls sie nur aus einer bimolekularen Schicht bestünden, etwa das 100fache des dargestellten Durchmessers besitzen. Der Zusammenhalt von Protein- und Lipoidscheiben wird durch die Hülle gesichert.

Es drängt sich die Frage auf, welches die physiologische Bedeutung des am Außenglied ermittelten Feinbaues sei. Mit der Umwandlung von Lichtenergie in Erregung der lebenden Substanz hat er unmittelbar nichts zu schaffen. Denn dieser Grundvorgang geht von einer Absorption des Lichtes aus, also einer molekularen Funktion, bei der die Formgebung der absorbierenden Substanz erst zweiten Ranges ist. Der Schichtenbau kann daher nur als eine Hilfseinrichtung betrachtet werden, welche das Zustandekommen des Grundvorganges durch maximale Ausnützung des verfügbaren Lichtes erleichtert. Schon W. Zenker, M. Schultze, E. Raehlmann haben die Plättchenstruktur als einen Reflexionsapparat gedeutet: Das in das Außenglied eintretende Licht erfährt an jeder Grenze zwischen Protein und Lipoid eine partielle Reflexion, und so kommt innerhalb des Außengliedes viel mehr Licht zur Wirkung, als wenn der Lichtstrom ein optisch homogenes Gebilde nur einmal durchflutete. Daß die Orientierung des Sehpurpurs im Außenglied die höchste Ausnutzung seines Absorptionsvermögens gewährleistet, wurde schon erwähnt (s. S. 146).

13. Andere optisch analysierte Lipoid-Eiweiß-Systeme im Tierkörper.

Es ist bemerkenswert, daß eine regelmäßige Schichtung von Proteinfolien und Lipoidlamellen auch in anderen tierischen Geweben sich vorfindet, wie in der Markscheide des Nerven und im Erythrozytenstroma (Fig. 12b und c), so daß

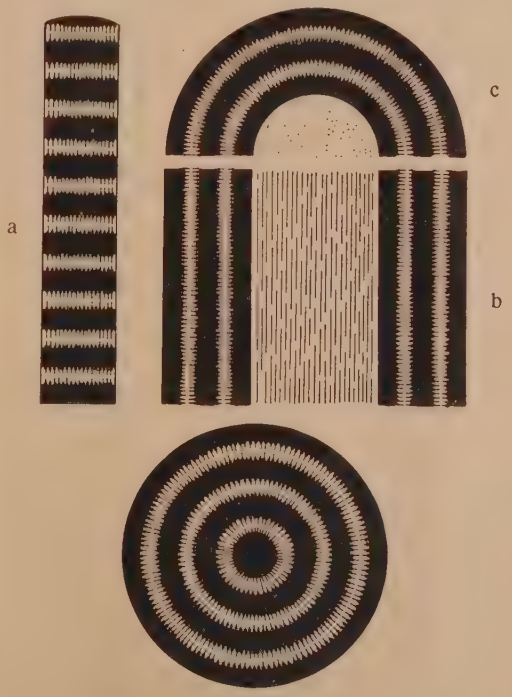


Fig. 12. Schema vom Feinbau des Stäbchens (a), verglichen mit dem Feinbau der Markscheide des Nerven im Längs- (b) und (nur zur Hälfte dargestellten) Querschnitt (c) und dem Stroma der Erythrozyten (d). Proteinfolien schwarz, die Lipoidlamellen als bimolekulare Schichten dargestellt.

offenbar ein allgemeines Bauprinzip für ein Lipoid-Eiweiß-System vorliegt. Seine Verwirklichung hier und dort im Organismus läßt sich aus den Eigenschaften der beteiligten Stoffe einigermaßen ableiten; einen solchen Feinbau nutzt aber der Organismus von Fall zu Fall in anderer Weise aus[3]).

Diskussionsbemerkungen:

Frey-Wyssling (Zürich): Ist die Einlagerung des Sehpurpurs als lipophile Verbindung nicht besser in die Lipoidschichten zu verlegen anstatt in die Eiweißplättchen?

Schmidt (Gießen) Antwort: Der Sehpurpur ist in den Proteinscheiben zu lokalisieren, weil er bei der Extraktion mit dem Eiweiß geht, ja als eine Karotinoid-Eiweiß-Verbindung betrachtet wird (näheres s. S. 139 u. 146).

Kratky (Wien): Der Herr Vortragende hat festgestellt, daß die Querschichten der Sehstäbchen optisch isotrop sind. Ich glaube nicht, daß man von diesem Befund ohne weiteres auf eine völlige Unordnung der Mizellen schließen soll. In analogen Fällen ließ sich sehr wahrscheinlich machen, daß benachbarte Mizellen dennoch annähernd parallel gelagert sind — „Ordnung in kleinen Bereichen" — und nur durch eine Addition der gegenseitigen kleinen Verwerfungen in jedem Bereich von mikroskopischer Ausdehnung eine Mannigfaltigkeit aller Mizellrichtungen zustande kommt, die dann die Isotropie im optischen Verhalten bedingt. Die grundlegenden, und durch den interessanten Vortrag vermittelten Erkenntnisse werden selbstverständlich durch diese Bemerkung nicht berührt.

Schmidt (Gießen) Antwort: Das optisch neutrale Verhalten des Stäbchenquerschnittes ist als statistische Isotropie zu betrachten, setzt also eine entsprechende Streuung der Feinbausteine in der Ebene des Querschnittes voraus. Ob es sich dabei um einzelne wirr verlaufende Fadenmolekeln handelt oder auch gittermäßig geordnete Bereiche von entsprechender Streuung auftreten, ist für meine Betrachtungen nicht von wesentlicher Bedeutung. Ich halte aber Anwesenheit von Mizellstruktur für sehr wohl möglich.

[3]) Die gegebene Darstellung stützt sich fast ganz auf eigene Untersuchungen des Verf.; diese sind des näheren angeführt in seinem Buch: Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma (Protoplasmamonographien **11**), (Berlin 1937). Ferner sei noch verwiesen von später erschienenen Arbeiten auf: W. J. Schmidt, Z. wiss. Mikr. **54**, 159—166 (1937), u. ebendort 390—397, sowie F. O. Schmitt, R. S. Bear u. E. Ponder, J. cell. and comp. Physiol. **9**, 89—92 (1936).

Die Micellarlehre erläutert am Beispiel des Faserfeinbaues.

Von A. Frey-Wyssling.

(Aus dem Pflanzenphysiologischen Institut der Eidgen. Technischen Hochschule Zürich.)

(Eingegangen am 16. September 1938)

Die pflanzlichen Textilfasern besitzen eine ganze Reihe außerordentlich merkwürdiger Eigenschaften. Sie weisen in gereinigtem Zustande ein spez. Gew. von 1,10 bis 1,27 (1) auf, während der Zellulose, aus der sie fast vollständig bestehen, röntgenometrisch bestimmt ein spez. Gew. von 1,54 bis 1,62 (2) zukommt. Neben diesem Dichteausfall weisen sie auch einen Ausfall der Doppelbrechung auf, wenn man diese aus dem im Polarisationsmikroskop beobachteten Gangunterschied (3) mit Hilfe der gemessenen Faserdicke berechnet ($\Delta n = 0{,}061$) und mit der Differenz der beiden Hauptbrechungsindizes vergleicht ($n_\gamma - n_\alpha = 0{,}071$). Sie sind im Gegensatz zu andern festen Substanzen durchtränkbar und für kolloide Farbstoffe wegsam. Sie besitzen die eigenartige permutoide Reaktionsfähigkeit, d. h. sie können ohne wesentliche Formveränderung im festen Zustande in Nitro-, Azetyl- oder andere Ester umgewandelt werden (18). Sie zeigen extreme Quellungsanisotropie: auffallende Querquellung bei fehlender Längsquellung, und Festigkeitsanisotropie: stahlähnliche Reißfestigkeit bei sehr geringer Querfestigkeit. Sie zeichnen sich durch auffallende Biegsamkeit, Knitterfestigkeit sowie durch eine unbeschränkte Spaltbarkeit parallel zur Faserachse aus. Ein Modell über den submikroskopischen Feinbau der Fasern muß all diese besonderen Eigenschaften erklären können, wenn es Anspruch auf allgemeine Anerkennung erheben will.

Es gibt zwei verschiedene Methoden, die erlauben, in diese Feinstruktur einzudringen: 1. die polarisationsoptische und 2. die röntgenographische. Die erste ist von Ambronn und seiner Schule (4) entwickelt worden. Sie beruht auf der Beobachtungstatsache, daß die Doppelbrechung der Fasern keine Naturkonstante wie bei Kristallen, sondern eine Funktion des Brechungsvermögens der verwendeten Imbibitions- oder Durchtränkungsflüssigkeit ist. Die Gesetzmäßigkeit dieser Abhängigkeit verrät, daß die Faser einen Stäbchenmischkörper vorstellt (Fig. 1). Über die Dicke der Stäbe lassen sich keine genaueren Angaben machen, man kann nur sagen, daß sie klein sein müssen im Vergleich zu den Wellenlängen des Lichtes. Dagegen läßt sich mit der Röntgenmethode ein Anhaltspunkt über ihre Dicke gewinnen. Aus dem sogenannten Faserdiagramm, das native Fasern liefert, lassen sich vier Größen über den kristallinen Anteil der Zellulose in der Faser gewinnen: 1. Der gegenseitige Abstand der Interferenzpunkte gibt Auskunft über die Netzebenenabstände im Kristallgitter, 2. Die Schwärzungsintensität der Punkte ist ein Maß für die Massenbelastung der verschiedenen Netzebenen mit Atomen (5). 3. Die Anordnung der Punkte erlaubt die Anordnung der submikroskopischen kristallinen Bereiche zu erschließen, und 4. Die Breite der Punkte steht in quantitativer Beziehung zu den Abmessungen des kristallinen Bereiches (6). Diese vierte röntgenometrische Bestimmungsmethode, die erlaubt, Teilchengrößen zu messen, soll uns hier vor allem beschäftigen.

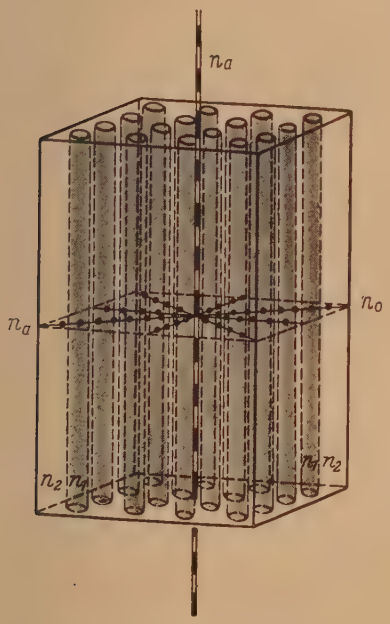


Fig. 1. Stäbchenmischkörper [nach Ambronn und Frey (4)]. Der außerordentliche Brechungsindex n_a des Mischkörpers ist größer als der ordentliche n_o. n_1 = Brechungsindex der Stäbe; n_2 = Brechungsindex der Imbibitionsflüssigkeit.

Die Interferenzflecken des Faserdiagramms sind auf dem Äquator viel breiter als auf dem diatropen Meridian. Da nun die Interferenzbreite in einem, allerdings sehr komplizierten, reziproken Verhältnis zu der Anzahl der erzeugenden Netzebenen steht, müssen die kristallinen Bereiche in der Faser in Übereinstimmung mit dem polarisationsoptischen Befunde stäbchenförmig sein. Für ihre Breite haben Hengstenberg und Mark 50—60 Å errechnet (6) und für ihre Länge mindestens 600 Å. Seifriz (7) hat nach diesen Daten das Modell von Fig. 2 entworfen, das von K. H. Meyer (8) übernommen worden ist. Es steht in erstaunlichem Einklang mit der alten Micellartheorie von Nägeli (9, 10), nach welcher die Zell-

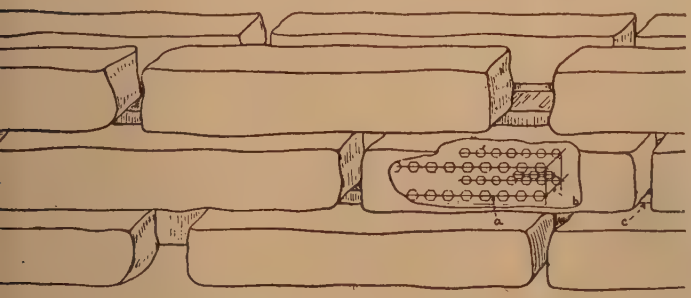


Fig. 2. Modell des Faseraufbaues von Seifriz (7) nach den Angaben von Hengstenberg und Mark (6).

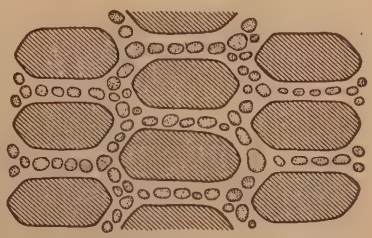


Fig. 3. Modell des submikroskopischen Zellwandaufbaues nach Nägeli und Schwendener (10).

wände aus individuellen Micellen aufgebaut sind und intermicellare Räume zwischen sich frei lassen (Fig. 3).

Wenn wir uns nun fragen, ob dieses Modell die eingangs aufgezählten Eigenschaften der Fasern zu erklären vermöge, so ergeben sich gewisse Schwierigkeiten, die ausgezeichnete Reißfestigkeit der Bastfasern zu verstehen. Hier haben die grundlegenden Untersuchungen von Staudinger und seiner Schule (11) klärend gewirkt. Auf viskosimetrischem Wege wurde nachgewiesen, daß die Zellulosefadenmoleküle mehrfach länger sein müssen, als die röntgenometrisch bestimmte Länge von 600 Å. Die Diskrepanz zwischen Röntgenometrie [die durch gewisse Endgruppenbestimmungen chemisch gestützt schien (12)] und Viskosimetrie schien unüberbrückbar und führte zu einer heftigen Polemik. Wenn jedoch der Gegensatz unvoreingenommen betrachtet wird, so findet man, daß sich die beiden Anschauungen nur scheinbar widersprechen und daher miteinander vereinbar sind (13). Zu diesem Zwecke braucht man nur anzunehmen, daß die Fadenmoleküle der Zellulose über die kristallinen Bereiche herausragen, wie dies in der sogenannten Fransentheorie von Herrmann, Gerngross und Mitarbeitern bereits früher für Gelatine geltend gemacht worden ist (14). Man erhält dann ein Modell, wie es in Fig. 4 dargestellt ist. Die umrandeten Gebiete entsprechen den röntgenometrisch nachgewiesenen kristallinen Bereichen, d. h. den Micellen Nägeli's. Außerhalb dieser Kristallgitterbezirke laufen die Zelluloseketten weniger gut geordnet weiter und treten unter Umständen wieder in andere kristalline Gitterbereiche ein, um sich an deren Aufbau zu beteiligen. Da zur Zeit die Länge der Zellulosemoleküle immer noch nicht endgültig festgelegt ist [die früher bestrittene, durch Staudinger nachgewiesene Länge von 2000 Å wird bereits als Minimalwert betrachtet (15)], sind im Modell die einzelnen Ketten absichtlich nicht eingezeichnet; es genügt zu wissen, daß sie viel länger sind als die kristallinen Bereiche und unabhängig um deren Längenbegrenzung über diese hinauslaufen. Außerdem ist seit der Aufstellung dieses Modells die Ungenauigkeit der röntgenometrischen Größenbestimmung für Längenmessungen von Zellulosestäbchen von über 500 Å nachgewiesen worden (16). Tatsächlich können die Zellulosestäbchen doppelt oder mehrfach so lang sein, als der in der Literatur weit verbreitete Minimalwert von 600 Å. An Stelle des früher angenommenen Breiten-Länge-Verhältnisses von 1:10 muß daher eine wesentlich schlankere Stäbchengestalt gesetzt werden. Der Längenmaßstab in Fig. 4 ist daher gegenüber den natürlichen Verhältnissen stark verkürzt (dasselbe gilt auch für Fig. 5).

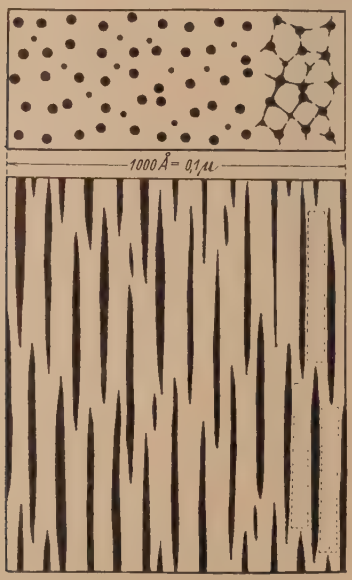


Fig. 4. Schematische Darstellung der miteinander verwachsenen kristallinen Bereiche (diese sind rechts unten punktiert angedeutet). Intermizellarsystem (schwarz) aus abgeschlossenen spindelförmigen Räumen; rechts oben ist angedeutet, daß die Intermizellarräume miteinander kommunizieren müssen (13). Oben Querschnitt durch den submikroskopischen Faserbau; unten Längsschnitt (Längenmaßstab gegenüber Breitenmaßstab verkürzt).

Vergleichen wir Fig. 4 mit Fig. 3, so stellen wir fest, daß die Micelle Nägeli's keine individuellen Teilchen mehr darstellen, sondern sie sind alle untereinander verwachsen. Dagegen treten die schwarzgezeichneten intermicellaren Räume als individuelle Hohlräume auf. In Fig. 3 stellen die Zellulose den dispersen Anteil und das Intermicellarsystem das Dispersionsmittel vor, während hier in Fig. 4 umgekehrt die zusammenhängende Zellulose das Dispersionsmittel ist und die Hohlräume den dispersen Anteil bilden. Die langgestreckte Form dieser Räume ist durch die Stäbchengestalt der Zellulose bedingt, und man kann sich vorstellen, daß sie ihre Entstehung dem bei der Kristallisation der Zellulose freiwerdenden Hydratationswasser verdanken. Nun vermag aber das Modell von Fig. 4 den wichtigen Eigenschaften der Durchtränkbarkeit und Wegsamkeit für kolloide Farbstoffe der Fasern nicht gerecht zu werden. Wir müssen daher annehmen, daß alle intermicellaren Hohlräume miteinander kommuni-

zieren. Man kommt so zum Modell von Fig. 5, das zur Zeit all die merkwürdigen Fasereigenschaften am besten zu erklären gestattet. Das Wesentliche an diesem Modell liegt darin, daß weder die Zellulose noch die Intermicellarsubstanz als Dispersionsmittel oder disperser Anteil im Sinne korpuskularer Zerteilungen bezeichnet werden können, sondern daß sich beide Bestandteile als räumlich gleichwertige Partner gegenseitig durchdringen.

Fig. 5. Modell des submikroskopischen Faserbaues nach Frey-Wyssling (13). Oben Querschnitt; unten Längsschnitt (Längenmaßstab gegenüber Breitenmaßstab verkürzt).

Während man die Breite der kristallinen Bereiche nach der röntgenometrischen Bestimmung einwandfrei zu 50—60 Å annehmen darf, bestanden über die Größenordnung der intermicellaren Zwischenräume vorerst keine Anhaltspunkte. Und doch ist gerade das Intermicellarsystem biologisch und chemisch von ganz besonderer Bedeutung, denn in diesem Raume spielen sich die Lebensprozesse der wachsenden Zellwand ab, sie sind in der ausgewachsenen Faser der Sitz der verschiedenen Inkrusten (Pektinstoffe, Hemizellulose, Lignin, Mineralstoffe) und bedeuten die Eintrittswege für die Farbstoffe der Textilfärberei. Um nun über den ungefähren Durchmesser dieser Räume einen Anhaltspunkt zu gewinnen, sind wir folgendermaßen vorgegangen (16a). Die submikroskopischen Räume können nach einem von Ambronn angegebenen Verfahren mit Edelmetallen erfüllt werden. Die Fasern zeigen dann einen auffallenden Stäbchendichroismus (17). Das Röntgendiagramm verrät, daß das eingelagerte Gold oder Silber in Form von kubischen Kriställchen ohne besondere Orientierung in den submikroskopischen Kanälchen liegt. Aus der photometrisch gemessenen Halbwertsbreite der Gold- oder Silberlinien auf dem Röntgendiagramm läßt sich die Größe der kristallinen Edelmetallteilchen ermitteln und damit einen Anhaltspunkt für die Weite der intermicellaren Räume gewinnen. Die Durchführung dieser Versuche im Laboratorium von Prof. Mark in Wien führte zum auffallenden Ergebnis, daß die eingelagerten Metallteilchen in Bastfasern, Kunstseide, Seide und Wolle Größen zwischen 50 und 130 Å besitzen. Bei Zellulosefasern (Hanf, Ramie, Bambus) findet man Teilchen von etwa 100 Å; sie lassen sich daher auch ultramikroskopisch nachweisen (16b). In den Fasern müssen sich also submikroskopische Kapillaren von der Größenordnung 100 Å befinden. Die Kapillarenform dieser Räume konnte dadurch nachgewiesen werden, daß Quecksilbereinlagerungen (die keine Interferenz liefern, da das Quecksilber flüssig vorhanden ist), mit Silbernitrat in Silberamalgam übergeführt wurde. Diese Verbindung kristallisiert in Form von submikroskopischen, hexagonalen Nädelchen. Diese werden durch die submikroskopischen Räume in der Faser gerichtet und liefern daher wie die Zellulose ein Faserdiagramm. Hiermit ist bewiesen, daß in der Faser parallel zu den Zellulosestäbchen verlaufende, unsichtbare Kanälchen vorhanden sind.

Die Zahl dieser groben Kapillaren kann jedoch in der Faser nicht sehr groß sein, da sonst der Dichteausfall und die aufgenommene Metallmenge (diese beträgt nur etwa 1 Volumenpromill) viel größer sein müßten. Ferner sind so grobe Kapillaren ungeeignet, um die auffallenden Quellungserscheinungen der Zellulosefaser zu erklären. Es ist daher notwendig anzunehmen, daß die Fasern heterokapillar gebaut sind. Einerseits müssen sie von relativ wenigen groben Kapillaren durchzogen sein, die für die Inkrustation der Naturfasern und die Färbbarkeit der gereinigten Textilfasern mit kolloiden Farbstoffen maßgebend sind, und anderseits von viel feineren Spalten, die nur für kleinere Teilchen (Moleküle oder Ionen) zugänglich sind[1]) und bei der Quellung und den

[1]) Kratky und Schoszberger (19) haben einen röntgenoptischen Effekt gefunden, den sie so deuten, daß das Gold auch in den feinen Intermizellarspalten in Form von monomolekularen Filmen oder Fäden abgelagert werde.

permutoiden Reaktionen (18) eine Rolle spielen. Fig. 6 ist eine schematische Veranschaulichung dieser Auffassung. Wahrscheinlich gibt es keinen prinzipiellen Unterschied zwischen groben Kapillaren und feinen Micellarspalten, sondern die beiden Hohlraumsysteme gehen vermutlich kontinuierlich gegenseitig ineinander über. Hiemit wäre die feinbauliche Struktur der Fasern, soweit sie zur Zeit geklärt ist, kurz skizziert, und ich möchte nun versuchen, an Hand dieser Ergebnisse zu umschreiben, was wir heute unter dem Begriffe Micellarlehre zu verstehen haben.

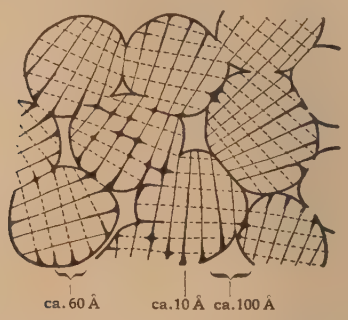


Fig. 6. Darstellung der Heterokapillarität des submikroskopischen Faserbaues auf dem Querschnitt. Submikroskopische Mikrofibrillen bestehen aus homogenen Gitterbereichen (ca. 60 Å Durchmesser), die durch intermizellare Spalten (deren Breite größenordnungsmäßig 10 Å beträgt) zerklüftet sind. Zwischen den Mikrofibrillen finden sich weite Kapillaren (Größenordnung 100 Å), nach Frey-Wyssling (16a).

Es unterliegt keinem Zweifel, daß in den Zellwänden und in den Stärkekörnern (20), also in den klassischen Untersuchungsobjekten von Nägeli, keine individuellen Micelle vorhanden sind. Trotzdem submikroskopische kristalline Bereiche vorliegen — hierin hat sich die geniale Hypothese von Nägeli völlig bewahrheitet —, kann man nicht von selbständigen Kristalliten sprechen, da diese alle untereinander verbunden sind. Die „organisierten Substanzen" Nägeli's oder Biogele, wie wir sie heute nennen, bestehen daher nicht aus diskreten Teilchen, die in ein zusammenhängendes Dispersionsmittel eingebettet sind.

Man kann sich nun fragen, ob die Ideen Nägeli's dadurch hinfällig geworden seien. Ich glaube nicht. Im Gegenteil hilft uns die neue Erkenntnis aus einer unerfreulichen nomenklatorischen Verwirrung heraus. Nägeli hat als „Micell" ein submikroskopisches kristallines Teilchen definiert; er leitete diesen Terminus von latein. mica = Krume, micella = Krümchen ab und gebrauchte ihn nach damaligem Brauch wie andere lateinische Lehnwörter, die als Diminutiv empfunden wurden (fasciculus = das Faszikel, molecula = das Molekül), als Neutrum: das Micell. Die Biologen haben im allgemeinen an dieser Definition und an der Schreibweise mit c festgehalten. Viele Kolloidchemiker, so namentlich die Bodenkundler, verstehen dagegen unter diesem Begriff irgendein diskretes kolloides Teilchen mit seiner elektrischen Ladung und brauchen es als Femininum: die Mizelle. Zsigmondy (21), Ambronn (4, S. 152) und andere haben auf diese Doppelspurigkeit hingewiesen und vorgeschlagen, die beiden verschiedenen Termini als „das Micell" (mit c) und „die Mizelle" (mit z) auseinanderzuhalten. Es ist klar, daß ein so geringer Unterschied im Schriftbild zu beständigen Verwechslungen führen mußte, besonders da die Mehrzahl für „das Micell" richtig „die Micelle" lautet, und bei den meisten Zeitschriften für die c- oder z-Schreibung bestimmte Regeln bestehen, die keine Rücksicht auf eine solche Differenzierung nehmen. Warum neben den vielen Ausdrücken, die für Kolloidteilchen bestehen, ausgerechnet der Terminus „die Mizelle", d. h. eine Bezeichnung, die nach den Regeln der Priorität bereits eindeutig als kristalline Teilchen festgelegt war, sich so hartnäckig in gewissen Zweigen der Kolloidchemie für ganz andere Begriffe erhalten hat, ist eigentlich unverständlich. Es spielt hier wohl die alte, von Nägeli aufgestellte Anschauung mit, daß ein micellar gebautes Gel bei der Auflösung eine „micellare Lösung" liefere. Nun ist aber nachgewiesen, daß die Hochpolymeren, aus denen die Biogele im wesentlichen bestehen, in den wenigsten Fällen „micellar" in Form von kristallinen Assoziationen, sondern wie Staudinger gezeigt hat, „molekular" in Lösung gehen.

In den Lösungen von biogenen Kolloiden befinden sich daher keine Micelle im Sinne Nägeli's und auch in den Gelen sind diese ihrer Individualität entkleidet und können daher besser als geordnete Gitterbereiche oder als kristalline Bereiche bezeichnet werden. Für uns Biologen ist daher die Streitfrage um den Begriff Micell hinfällig geworden, und wir können es den Kolloidchemikern überlassen, was sie unter einer „Mizelle" verstehen wollen. Dagegen müssen wir unter allen Umständen daran festhalten, daß die Bezeichnung „micellarer Aufbau" für die Substanzen, für die ihn Nägeli geschaffen hat, d. h. für die biogenen Gele, erhalten bleibt[2]). Da sich

[2]) Man könnte hiergegen einwenden, daß das Hauptwort Micell, von dem die Ausdrücke micellar, intermicellar und intramicellar abgeleitet werden, in der Terminologie erhalten werden sollte. Ich sehe jedoch im Verschwinden dieses Begriffes, der nach

von seinen Auffassungen jedoch nur die Anschauung vom kristallinen Aufbau, nicht aber diejenige der individuellen Kristallite bewahrheitet hat, müssen wir den Micellar-Begriff neu definieren.

Wir gehen hierzu am besten von einer ähnlichen Dispersitätsreihe aus, wie sie allgemein von den korpuskularen Zerteilungen bekannt sind: z. B. Kies, Sand, Staub, Mehl, Kolloid-Ton, Zuckerlösung, indem wir von makroskopischen über mikroskopische und submikroskopische (kolloide) bis zu amikroskopischen (molekularen) Dimensionen vordringen. Nur wollen wir statt individueller Teilchen extrem stab- oder fadenförmige Bauelemente annehmen, die wie in Fig. 5 alle miteinander verwachsen sind oder sich doch gegenseitig berühren. Nach der Terminologie von Wo. Ostwald (22) wären solche Systeme als retikular[3]) dispers zu bezeichnen. Solche retikulare Systeme sind den biologischen Verhältnissen besonders angepaßt, denn es läßt sich sofort eine vollständige Dispersionsreihe niederschreiben, die leicht vermehrt werden könnte, besonders wenn man außer pflanzlichen auch noch tierische Objekte herbeiziehen wollte (Tab. I). Als grob makroskopisches System kann ein technisches Eisenfachwerk, ein tropisches Lianendickicht oder das Luftwurzelgewirr von Pandanus labyrinthicus gelten. Verfeinern wir die Stäbe, so können als Beispiele die prachtvollen Gefäßbündelskelette von Kaktusarten, Luffafrüchten (vegetabilischer Schwamm) und anderen sukkulenten Pflanzen angeführt werden (Fig. 7a, b). Ein entsprechendes tierisches Gegenstück sind die wunderbaren spongoiden Lamellensysteme in den Knochen der Säugetiere oder die Skelette der Kieselschwämme (Fig. 7c). Als mikroskopische Beispiele mögen das Netzwerk der Milchröhren in der Rinde des Kautschukbaumes (Fig. 8), die zierliche Wassernetzalge Hydrodictyon oder eine Watte von Fadenalgen dienen (Fig. 9); trotzdem beim letzten Beispiel die einzelnen Algenfäden nicht miteinander verwachsen sind, haften sie aneinander und bilden so ein schwach elastisches Gefüge (vgl. unten „Haftpunkte"). Ein anderes, viel feineres mikroskopisches System stellt das sogenannte Reticulum vor, das in gewissen Zellkernen mit starken Objektiven sichtbar wird. — Unterschreiten wir nun das Auflösungsvermögen des Mikroskops, so kommen wir zu unsichtbaren retikularen Systemen, wie sie in Fasern und pflanzlichen Zellwänden verwirklicht sind. Solche Systeme sind als micellar zu bezeichnen. Sie bestehen aus einem submikroskopischen Balken- oder Micellargerüst und einem zusammenhängenden Intermicellarsystem. Die Micellarbalken bestehen aus zahlreichen, parallel geordneten Kettenmolekülen; wo diese Ordnung optimal ist, besitzen sie kristalline Struktur.

Tabelle I. Dispersitätsreihen.

Größenordnung der Struktureinheiten	Korpuskular disperse Systeme	Retikular disperse Systeme
makroskopisch	Kies	Lianendickicht
	Sand	Gefäßbündelskelette
mikroskopisch	Staub	Fadenalgenwatte
	Mehl	Retikulum im Zellkern
submikroskop.	Kolloidton	Zellwände
amikroskopisch	Zuckerlösung	Protoplasma

Machen wir nun den Übergang zum amikroskopischen System, begegnen wir ganz anderen Verhältnissen als bei der korpuskular-dispersen Reihe. Wenn wir die Dicke der Micellarbalken nämlich schwinden lassen, bis sie nur noch eine Molekülkette mächtig sind, entsteht anstatt einer molekularen Lösung ein Molekulargerüst, das seine kolloiden Eigenschaften, und zwar den Charakter eines Gels bewahrt! Man geht wohl nicht fehl, wenn man das lebende Protoplasma als ein solches System betrachtet (23).

Während also bei korpuskularen dispersen Systemen nur im submikroskopischen Gebiete ein kolloider Zustand besteht, gibt es bei retikularen Systemen deren zwei: einen, bei dem die Dicke der unsichtbaren Balken submikroskopische Dimensionen besitzen (micellare Systeme, Micellargerüste) und einen zweiten, bei dem der Balkendicke amikroskopische Dimensionen zukommen (Molekulargerüst). Da wohl die meisten biogenen

der neuen Auffassung nur für die kristallinen Bezirke der Balken, nicht aber für etwas weniger genau geordnete Balken des Gerüstes seine Berechtigung hätte, keine Schwierigkeit. Da mica Krume bedeutet, und sowohl Brotkrümchen als auch die Ackerkrume poröse Systeme sind, kann man für die Ableitung der erwähnten Fachausdrücke ebensogut vom Krumenbegriff ausgehen.

[3]) Reticulum = Netzwerk, das man sich allerdings nicht flächenhaft, sondern räumlich vorzustellen hat. In meiner Monographie über die „Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate" (Berlin 1938), S. 83, habe ich die korpuskular dispersoiden Systeme einfach als „dispersoide Systeme" den „Micellarsystemen" gegenübergestellt. Nach der ursprünglichen Definition von Wo. Ostwald (Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie [Dresden und Leipzig 1912]) sind jedoch alle kolloiden Systeme als dispersoid zu bezeichnen, so daß für unsere Gegenüberstellung die etwas schwerfälligen Termini „korpuskular dispersoid" und „retikular dispersoid" = „micellar" notwendig sind.

Fig. 7a

Fig. 7b

Fig. 7c

Fig. 7. Gefäßbündelskelette, als Beispiele von makroskopischen Retikularsystemen. a) Von Opuntia (Kaktazeen); b) von der Frucht von Luffa (Kukurbitazeen), sogen. vegetabilischer Schwamm; c) von einem Kieselschwamm. Dargestellte Ausschnitte in natürlicher Größe.

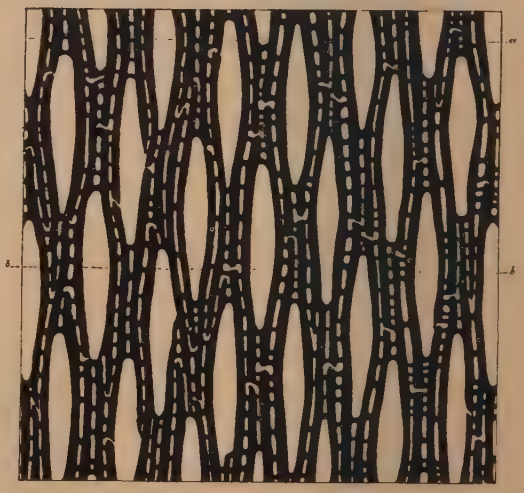


Fig. 8. Anastomosierende Milchröhren im Baste des Kautschuckbaumes Hevea brasiliensis. Dargestellter Ausschnitt = 1 mm².

Gele eine retikulare Struktur besitzen, muß man daher zwischen micellar gebauten und molekular gebauten Gelen unterscheiden. Zu den ersten gehören alle Gerüstsubstanzen wie Zellulose, Chitin, Seide, Keratin usw., zu den zweiten dagegen das lebende Zyto- und Karyoplasma.

Die korpuskular kolloiden Systeme unterscheiden sich in weiteren grundlegenden Eigenschaften von den micellaren. In Tab. II ist die bekannte Systematik für korpuskulare Dispersoide von Wo. Ostwald, mit ihren 8 möglichen Typen von Kolloidsystemen angegeben. Für micellare Systeme reduziert sich die Typenzahl auf drei, da der micellare Anteil (Micellargerüst!) immer als fest zu betrachten ist, während der intermicellare Anteil gasförmig, flüssig oder fest sein kann. Als Beispiele für diese drei Fälle können lufttrockene Fasern, imbibierte Fasern und inkrustierte Fasern erwähnt werden. Ich führe diese Tabelle auch deshalb auf, weil sie zeigt, wie stark die Biologie vom Bilde der korpuskular dispersen Kolloide befangen war und z. T. auch heute noch ist. Hat man doch den Feinbau des Protoplasmas abwechselnd als Körnchen-, Tröpfchen-, Suspensoid- oder Emulsoidstruktur aufgefaßt; ja sogar Bläschen und Schaumstruktur sind in Erwägung gezogen worden. Aber keine dieser Auffassungen vermochte für all die zahl-

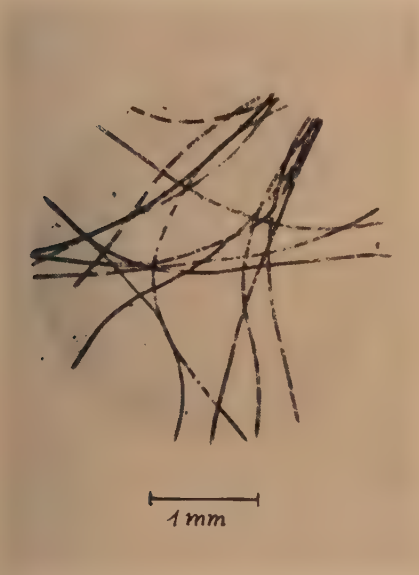


Fig. 9. Mikroskopisches Bild einer Fadenalgen-Watte als Beispiel eines mikroskopischen Retikularsystems. Wo sich die Algenfäden überkreuzen, haften sie aneinander, ohne jedoch miteinander verwachsen zu sein (sogen. Haftpunkte).

Tabelle II.

Korpuskular disperse Systeme. (n. Wo. Ostwald).

Dispersoider Anteil	Dispersionsmittel	Zerteilungsstrukturen
fest	fest	Körnchenstruktur
flüssig	fest	Tröpfchenstruktur
gasförmig	fest	Bläschenstruktur
fest	flüssig	Suspensoide
flüssig	flüssig	Emulsoide
gasförmig	flüssig	Schäume
fest	gasförmig	Rauch
flüssig	gasförmig	Nebel
gasförmig	gasförmig	—

Micellare Systeme.

Mizellarer Anteil	Intermizellarer Anteil	Mizellarstrukturen
fest	fest	Durchdringungsstrukturen
fest	flüssig	Gelstrukturen
fest	gasförmig	Kapillarstrukturen

reichen interessanten Eigenschaften des Protoplasmas eine befriedigende Erklärung zu geben. Ein Fortschritt wird erst zu erwarten sein, wenn man in der Biologie für die Deutung der submikroskopischen Gelstrukturen die Anschauung retikularer Systeme heranzieht. Es ist bezeichnend, daß man bisher in der Biologie dort kolloidchemisch große Erfolge erzielt hat, wo tatsächlich korpuskular disperse Systeme vorliegen (Milch, Blut, Serum, Lymphe), während die Protoplasmatik mit Hilfe der Anschauung von Ultramikronen und dergleichen nicht zu einer allgemein anerkannten Auffassung vom Feinbau ihrer Objekte gelangen konnte.

Wie unüberbrückbar groß der Unterschied zwischen korpuskular und retikular kolloiden Systemen ist, zeigt Tab. III. Die retikularen Systeme sind im allgemeinen Gele oder doch gelähnlich (z. B. Zytoplasma), bei denen viele von den für Sole bewährten kolloidchemischen Untersuchungsmethoden versagen. Im Ultramikroskop erscheinen micellare Gele optisch leer; in der Ultrazentrifuge sedimentieren sie nicht nach dem Gesetz von Stokes, sondern es wird Imbibitionsflüssigkeit aus ihnen weggepreßt (Synärese). Korpuskulare Systeme können der Ultrafiltration unterworfen werden, retikulare Systeme sind dagegen umgekehrt selbst Ultrafilter. Im elektrischen Feld zeigen die ersten die Erscheinung der

Tabelle III. Vergleich korpuskularer und micellarer Systeme.

	Korpuskular dispersoide Systeme (mit flüssigem Dispersionsmittel)	Micellare Systeme
Art der Systeme	Dispersoide Teilchen	Micellargerüst
	Dispersionsmittel	Imbibitionsmittel
Prinzip des Aufbaus	Aufteilung	Auflockerung
Kolloider Anteil	zerteilt	porös, durchdringbar
Aggregatzustand	flüssige Sole	halbfeste bis feste Gele
Elastizität	fehlt	± formbeständig
Flüssigkeitsaufnahme	unbegrenzte Verdünnung (Lösung)	begrenzte Quellung
Ultramikroskopie	Teilchen sichtbar	optisch homogen
Ultrazentrifuge	Sedimentation	Synärese
Ultrafiltration	Teilchen ± filtrierbar	Ultrafilter
Dialyse, Donnan-Gleichgewicht	mit Hilfe von semipermeabler Membran	ohne Membran
Teilchenwanderung im elektrischen Feld	Diffusion, Kataphorese	Permeation, Elektroosmose
Störung der Stabilitätsfaktoren	Koagulation	Härtung, Fixierung
Entmischung	Bildung von 2 zusammenhäng. Phasen	meist Vakuolisation
Gleichgewichtsflüssigk. b. Koazervation	Dispersionsmittel + kolloider Anteil	reines Imbibitionsmittel

Kataphorese, die zweiten dagegen Elektroosmose. Die korpuskularen Systeme verhalten sich daher in mancher Hinsicht gerade umgekehrt wie die retikularen. Für die Dialyse oder zur Einstellung von Donnan-Gleichgewichten ist bei den ersten eine semipermeable Membran notwendig, bei den zweiten ist dies überflüssig, da sie ja selbst solche poröse Systeme vorstellen. In korpuskular dispersoide Systeme dringen gelöste Substanzen nach den Gesetzen der Diffusion ein, in micellare dagegen nach den Regeln der Permeation. Bei der Entmischung entstehen im ersten Falle zwei getrennte Phasen, im zweiten unterliegt das Gel dagegen gewöhnlich einer Vakuolisation. Bei der Bildung von Koazervaten (Bungenberg de Jong) enthält die Gleichgewichtsflüssigkeit im einen Fall eine gewisse Menge des kolloiden Anteils, bei Gelen besteht sie dagegen aus dem reinen Imbibitionsmittel (z. B. Gelatine—Wasser). Kolloide Lösungen kann man koagulieren, retikulare Systeme werden dagegen durch entsprechende Reagenzien gehärtet oder fixiert, wobei der kolloide Anteil sich nicht als besondere Phase abscheidet (Gerbung von Leder, Fixierung von Protoplasten).

Neben den Stabilitätsfaktoren (Ladung, Hydratation), die für die Lösungen mit dispersoiden Teilchen eine große Rolle spielen, sind für retikulare Systeme vor allem die Kräfte maßgebend, welche die Balken des Micellar- oder Molekulargerüstes zusammenhalten. Die Stellen, wo sich zwei Balken oder Teilchen überkreuzen, habe ich als Haftpunkte bezeichnet (13, 23, 24). Es lassen sich vier verschiedene Typen solcher Haftpunkte unterscheiden, die am schematischen Molekulargerüst von Fig. 9 erläutert werden sollen. Je nachdem die Fadenmoleküle an den Berührungsstellen homöopolare, heteropolare, ionogene oder leicht dehydrierbare Gruppen tragen, kann man unterscheiden zwischen

I. Homöopolaren Kohäsionsbindungen,
II. Heteropolaren Kohäsionsbindungen,
III. Heteropolaren Valenzbindungen,
IV. Homöopolaren Valenzbindungen.

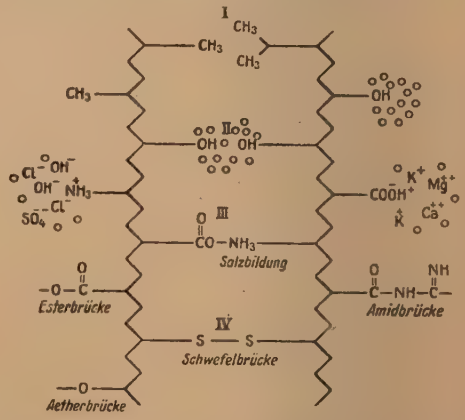


Fig. 10. Schematische Darstellung der möglichen Haftpunkte in einem Molekulargerüst von Polypeptidketten mit verschiedenartigen Seitenketten. o = Wassermoleküle; I = homöopolare Kohäsionsbindung zwischen Lipoidgruppen; II = heteropolare Kohäsionsbindung zwischen OH-Gruppen; III = heteropolare Valenzbindung zwischen anionischen und kationischen Seitenketten; IV = homöopolare Valenzbindung wie Schwefel oder Ätherbrücken, nach Frey-Wyssling (24).

Soeben erschien: *August 1938*

Protoplasma-Monographien

Unter besonderer Mitwirkung von

R. Chambers (New York), E. Fauré-Fremiet (Paris), E. Küster (Gießen), F. E. Lloyd (Montreal), W. Seifriz (Philadelphia), J. Spek (Heidelberg), W. Stiles (Birmingham)

Herausgegeben von F. Weber und J. Pekarek (Graz)

BAND 14

Chromosomenbau von Lothar Geitler,

Professor an der Universität Wien

Mit 69 Textabbildungen (VIII u. 191 Seiten)

Gebunden RM. 15.—

BAND 15

Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate

von A. Frey-Wyssling,

Dozenten am Pflanzenphysiologischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Mit 138 Textabbildungen (XIV u. 317 Seiten)

Gebunden RM. 22.—

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin

W 35 Koester Ufer 17 **Postscheckkonto Berlin 217**

Protoplasma-Monographien, Band 14:

Chromosomenbau von Professor **Dr. L. Geitler.** Mit 69 Textabbildungen (VIII u. 191 Seiten) 1938. Gebunden RM. 15.—

Aus dem Vorwort

Das Thema des Chromosomenbaus kann in engerem oder weiterem Sinn gefaßt werden. Die vorliegende Darstellung ist eine enge Fassung. Eine Schilderung der gesamten Kerncytologie oder auch nur der Mitose und Meiose ist also unterblieben. Daraus folgt, daß das Buch nicht für Anfänger bestimmt ist. Auch die vielfach naheliegenden Exkurse auf genetisches Gebiet wurden vermieden oder durch kurze Hinweise ersetzt; dies um so mehr,

Abb. 7. Aussehen der Chromosomen und des Spindelansatzes nach verschiedener Fixierung. Metaphasen aus dem männlichen Gametophyten von *Pellia Neesiana* (Lebermoos) *a* fixiert nach Carnoy, *b* nach La Cour: im zweiten Fall ist die Spindelansatzstelle deutlicher sichtbar. — Nach Lorbeer.

als H. Bauer eine zusammenfassende Darstellung des Chromosomenbaus mit besonderer Berücksichtigung der Genetik in Aussicht gestellt hat.

Das in dieser Weise beschränkte Thema ist noch immer so groß, daß es sich in eine übersichtliche und lesbare Form nur durch Vermeidung breiter Polemik und eingehender Literaturbesprechung bringen ließ. Doch ist die Literatur, wenn auch nicht eingehend besprochen, so doch eingehend berücksichtigt. Alle Schriften zu erwähnen, in denen Chromosomen überhaupt behandelt werden, wäre sinnlos; nicht unmittelbar den Bau der Chromosomen betreffende Untersuchungen wurden nur gestreift, wenn sie zum Verständnis des Gegenstandes unmittelbar nötig waren. Ältere und älteste Beobachtungen, die längst in das Gesamtwissen eingegangen sind, wurden nur kurz behandelt,

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35

Der Unterzeichnete bestellt hiermit

Protoplasma-Monographien, Band 14:

..... *Expl.* ***Lothar Geitler, Chromosomenbau***

Gebunden RM. ***15.—***

Protoplasma-Monographien, Band 15:

..... *Expl.* ***Alb. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate***

Gebunden RM. ***22.—***

..... *Expl.* .....

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35

Betrag anbei — folgt gleichzeitig durch Postanweisung — Postscheck — ist nachzunehmen

Nichtgewünschtes bitte zu durchstreichen

ame: .....

resse: .....

Deutliche Schrift erbeten

Bücherzettel — Book order — Bulletin de commande de librairie

An die Buchhandlung

.....

frei!

wie auch alte Abbildungen durch neue ersetzt wurden, wenn die neueren sachlich geeigneter waren. Es liegt im Wesen der Wissenschaft, daß das Beste organisch aufgenommen wird und dann selbständig nicht mehr erscheint. — Überholte Angaben zu besprechen, ohne daß es der lebendige Zusammenhang erforderte, lag außer dem Ziel der Darstellung.

Die Berücksichtigung der neuesten Schriften konnte infolge des langen Zeitraumes, den die Abfassung des Manuskriptes benötigte, nur ungleichmäßig erfolgen. Zum Teil wurde die Literatur bis November 1937 verwertet, in welchem Monat das Manuskript abgeschlossen wurde. Vereinzelt konnten auch später erschienene Schriften verwendet werden.

Wien, im März 1938.

Inhaltsübersicht

Seite

Vorwort V

Kapitel I

Einleitung 1

Kapitel II

Äußere Morphologie der Chromosomen 3
1. Allgemeines; Größe und Variation 3
2. Primäre Gliederung (Spindelansatz) 12
3. Sekundäre Gliederung; SAT-Chromosomen 22
4. Euchromatin und Heterochromatin 34
5. Veränderungen des äußeren Baus; Pathologie 45

Kapitel III

Mikroskopischer Feinbau 58
1. Einleitung 58
2. Spiralbau 58
3. Chromomerenbau 83
4. Scheidenbau; Zusammenfassung über den Feinbau 90

Kapitel IV

Die Schleifenkerne der Dipteren 99
1. Einleitung 99
2. Allgemeines 101
3. Entwicklung und Aufbau der Riesenchromosomen 109
4. Physik und Chemie 114
5. Heterochromatin 115
6. Chromosomale Veränderungen 121
7. Chromosomen in Ruhekernen im allgemeinen; rhythmisches Kernwachstum und innere Teilung 123

Kapitel V

Chemie und Physik; submikroskopischer Feinbau 134

Kapitel VI

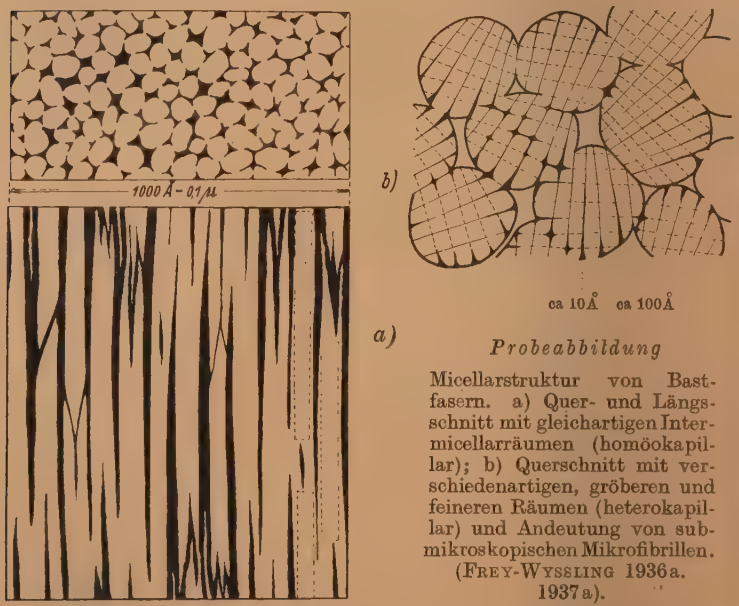
Zusammenfassung und Ausblick 141
Schriftenverzeichnis 146
Autorenregister 180
Sachregister 186

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35

Protoplasma-Monographien, Band 15:

Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate von **Dr. A. Frey-Wyssling**, Privatdozent der Eidg. Techn. Hochschule (Zürich). Mit 138 Textabbildungen (XIV u. 317 Seiten) 1938. Gebunden RM. **22.–**

An Hand der neueren Ergebnisse über Oberflächenstrukturen, Gitterstrukturen, Molekularmorphologie der Hochpolymeren, Polarisationsmikroskopie, Röntgenoptik, sowie Rheologie, Viskosität und Semipermeabilität des Protoplasmas wird die morphologische Gestaltung der lebenden Substanz und deren Abkömmlinge (Nervenmark, Myofibrillen, Sehnen, Tonofibrillen, Chitingerüste, pflanzliche Zellwände, Stärkekörner, Eiweißkristalloide) jenseits der mikroskopischen Sichtbarkeit abgeleitet. Die Grundlagen der submikroskopischen Morphologie (Phasenlehre, Strukturlehre und Micellarlehre) werden in für Biologen leicht verständlicher, betont bildhafter Weise behandelt. Im 2. Abschnitt kommt der Feinbau des Protoplasmas (Zytoplasma, Kern, Plastiden) und im 3. der Feinbau der Plasmaderivate (Gerüstsubstanzen und geformte Reservestoffe) zur Sprache.



Probeabbildung

Micellarstruktur von Bastfasern. a) Quer- und Längsschnitt mit gleichartigen Intermicellarräumen (homöokapillar); b) Querschnitt mit verschiedenartigen, gröberen und feineren Räumen (heterokapillar) und Andeutung von submikroskopischen Mikrofibrillen. (Frey-Wyssling 1936a. 1937a).

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35

Aus dem Inhalt

Seite

Vorwort VII

Einleitung: Das Reich der Morphologie 1

I. Grundlagen der submikroskopischen Morphologie . . 8

1. Phasenlehre 8
   a) Der Begriff der Homogenität 8
   b) Phasenbegriff der Thermodynamik 16
   c) Phasenbegriff der Kolloidchemie 23
   d) Koazervation 26

2. Strukturlehre 32
   a) Kristallstruktur 34
   b) Strukturchemie 41
   c) Struktur der Phasengrenzen 49
   d) Flüssige Kristalle 59

3. Micellarlehre 65
   a) Chemie der Hochpolymeren 65
   b) Strukturviskosität 72
   c) Gelstruktur 74
   d) Umschreibung der Micellarlehre 80
   e) Optik der Gele 88
   f) Röntgenoptik der Gele 98
   g) Zusammenfassung 108

II. Feinbau des Protoplasmas 110

1. Zytoplasma 111
   a) Molekularstruktur der Zytoplasmabausteine 111
   b) Submikroskopische Struktur des Zytoplasmas 117
   c) Entmischung des Zytoplasmas 146
   d) Morphologische Grundlagen des Permeabilitätsproblems . 153
   e) Zur Molekular-Morphologie des Zytoplasmas 164

2. Kern 167
   a) Molekularstruktur der Kernbausteine 167
   b) Submikroskopische Struktur des Kernes 172
   c) Submikroskopische Morphologie des Vererbungsvorganges 186

3. Chloroplasten 192
   a) Mikroskopische Struktur der Chloroplasten 192
   b) Molekularstruktur der Chloroplastenbausteine 195
   c) Submikroskopische Struktur der Chloroplasten 196

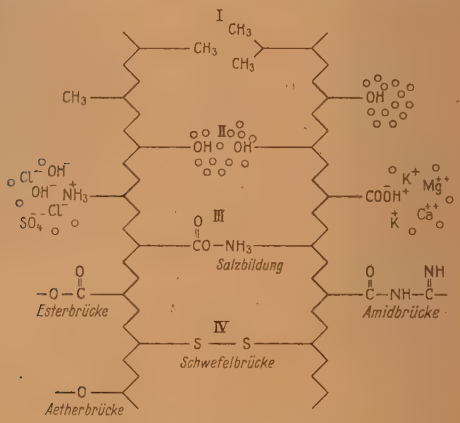
III. Feinbau der Plasmaderivate 212

1. Gerüstsubstanzen 212
   a) Meristematische Zellwände (Zellulose) 212
   b) Kutinisierte Zellwände (Kutin) 227
   c) Chitingerüste (Chitin) 235

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35

a) *Probeabbildung* b)

Geordnete Bereiche im Gelgerüst. a) Streckenweise parallel verlaufende Fadenmoleküle; b) lokale Kristallgitterbildung.



Probeabbildung

Schematische Darstellung der Bindungsmöglichkeiten zwischen benachbarten Polypeptidketten im Zytoplasma: ○ = Wassermoleküle.

Aus dem Inhalt (Fortsetzung)

	Seite
d) Seide (Seidenfibroin)	243
e) Hornsubstanzen (Keratin)	250
f) Sehnen (Kollagen)	256
g) Muskelfasern (Myosin)	259
h) Myelinscheide der Nerven (Neurokeratin)	265
i) Übersicht der Gerüsteiweißstoffe	267
2. Reservestoffe	270
a) Eiweißkristalloide	270
b) Stärkekörner	273
Rückblick	287
Schriftennachweis	290
Sachverzeichnis	305
Namenverzeichnis	313

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35

Handbuch der Vererbungswissenschaft herausgegeben von Professor **Dr. E. Baur†** und Professor **Dr. M. Hartmann**

Bisher erschienen:

Lfg. 1 (III, A u. C): **Entwicklungsmechanik und Vererbung bei Tieren** von Prof. **Dr. W. Schleip.** Mit 32 Abbildungen. (81 S.)
Partielle Keimesschädigungen durch Radium und Röntgenstrahlen von Prof. **Dr. Paula Hertwig.** Mit 51 Abb. (130 S.) 1927 Einzelpreis geh. 12.—

„ 2 (III, K): **Entstehung der Haustiere** von Professor **Dr. B. Klatt.** Mit 15 Textabb. und 1 Zeittafel (107 S.) 1927 Einzelpreis geheftet 9.40

„ 3 (II, C): **Bestimmung, Vererbung und Verteilung des Geschlechtes bei den höheren Pflanzen** von Geh. Regierungsrat Professor **Dr. C. Correns†.** (138 S.) Mit 77 Textabbildungen. 1928 Einzelpreis geheftet 12.—

„ 4 (II, J u. I): **Das Inzuchtproblem** von Prof. **Dr. H. Federley.** (42 S.) Mit 2 Textabb.
Individualstoffe, Heterostylie von Professor **Dr. E. Lehmann.** (43 S.) Mit 6 Textabbildungen. 1928 Einzelpreis geheftet zus. 7.20

„ 5 (I, B): **Die cytologischen Grundlagen der Vererbung** von Prof. **Dr. Karl Bělař†.** Mit 280 Abbildungen. (412 S.) 1928 Einzelpreis geheftet 50.—

„ 6 (I, A): **Fortpflanzung und Befruchtung als Grundlage der Vererbung** von Professor **Dr. M. Hartmann.** Mit 90 Abbildungen. (IV u. 104 S.) 1929 Einzelpreis geheftet 12.—

„ 7 (II, A). **Artbastarde bei Pflanzen** von Professor **Dr. O. Renner.** Mit 83 Abbild. (IV u. 162 S.) 1929 Einzelpreis geheftet 17.50

„ 8 (I, C): **Variations- und Erblichkeitsstatistik** von Professor **Dr. F. Bernstein.** Mit 7 Abbildungen. (IV u. 96 S.) 1929 Einzelpreis geheftet 9.—

„ 9 (II, E): **Verteilung, Bestimmung und Vererbung des Geschlechts bei den Protisten und Thallophyten** von Professor **Dr. M. Hartmann.** Mit 88 Abbildungen. (IV und 116 S.) 1929 Einzelpreis geheftet 15.—

„ 10 (II, D): **Bestimmung und Vererbung des Geschlechts bei Tieren** von Professor **Dr. Emil Witschi.** The State University Iowa. Mit 95 Abbildungen. (IV und 116 S.) 1929 Einzelpreis geheftet 12.50

„ 11 (I, E): **Dauermodifikationen** von **Dr. J. Hämmerling.** Mit 31 Abbildungen. (IV u. 69 S.) 1929 Einzelpreis geheftet 7.50

„ 12 (II, L): **Apogamie und Parthenogenesis bei Pflanzen** von Prof. **Dr. O. Rosenberg.** (66 S.) 1930 Einzelpreis geheftet 8.50

„ 13 (III, I): **Phylogenie der Tiere** von Professor **Dr. A. Naef.** Mit 77 Abbildungen. (200 S.) 1931 Einzelpreis geheftet 21.—

„ 14 (I, G): **Multiple Allelie** von Privatdozent **Dr. Curt Stern.** Mit 45 Abbildungen. (145 S.) 1931 Einzelpreis geheftet 17.50

„ 15 (III, L): **Entstehung der Kulturpflanzen** von Prof. **Dr. E. Schiemann.** Mit 96 Abb. und 65 Tabellen. (IX u. 377 S.) 1932 Einzelpreis geheftet 50.—

„ 16 (III, D u. F): **Konsequenzen der Vererbungslehre für die Pflanzenzüchtung** von Professor **Dr. E. Baur†.** Mit 2 Abb. (30 S.)
Rassenhygiene (Eugenik) von Professor **Dr. F. Lenz.** Mit 1 Abb. (43 S.) 1932 Einzelpreis geheftet zus. 9.—

„ 17 (I, I): **Geschlechtsgebundene und geschlechtskontrollierte Vererbung** von **Dr. Björn Föyn.** Mit 61 Abb. (IV u. 122 S.) 1932 Einzelpreis geh. 15.80

„ 18 (III, J): **Phylogenie des Menschen** von Professor **Dr. Th. Mollison.** Mit 101 Abbildungen. (IV u. 104 S.) 1933 Einzelpreis geheftet 16.—

„ 19 (I, H): **Faktorenkoppelung und Faktorenaustausch** von Privatdozent **Dr. Curt Stern.** Mit 141 Abb. (VII u. 331 S.) 1933 Einzelpreis geheftet 45.—

„ 20 (III, E): **Genetik** und **Tierzüchtung** von **C. Kronacher.** Mit 61 Abbildungen und Kurven. (VIII u. 280 S.) 1934 Einzelpreis geheftet 37.50

„ 21 (II, B): **Artbastarde bei Tieren** von **Paula Hertwig.** Mit 76 Abbildungen. (IV u. 140 S.) 1936 Einzelpreis geheftet 21.—

„ 22 (II, H): **Nicht mendelnde Vererbung** von **C. Correns†.** Mit 58 Textabb. und 22 Tabellen (159 Seiten) 1937 Einzelpreis geheftet 22.50

„ 23 (II, F): **Genmutation I. Allgemeiner Teil** von **Hans Stubbe.** Mit 90 Abbildungen u. 130 Tabellen (VIII u. 429 S.) 1938. Einzelpreis geh. 60.—

Bei Subskription auf das vollständige Handbuch ermäßigen sich obige Einzelpreise um 20 %.

Ausführliche Prospekte kostenfrei

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35

PROTOPLASMA-MONOGRAPHIEN

Unter besonderer Mitwirkung von

R. Chambers (New York), **E. Fauré-Fremiet** (Paris), **E. Küster** (Gießen), **F. E. Lloyd** (Montreal), **W. Seifriz** (Philadelphia), **J. Spek** (Heidelberg), **W. Stiles** (Birmingham)

Herausgegeben von **F. Weber** (Graz) und **J. Pekarek** (Graz)

Band 1: **The Colloid Chemistry of Protoplasm** by **L. V. Heilbrunn** (University of Michigan). Mit 15 zum Teil farbigen Abbildungen. (VII u. 356 S.) 1928 Gebunden RM 21.—

„ 2: **Hydrogen-ion Concentration in Plant Cells and Tissues.** By **J. Small** (University of Belfast). Mit 28 Abb. (XII u. 421 S.) 1929 Gebunden RM 30.—

„ 3: **Pathologie der Pflanzenzelle.** Teil I: **Pathologie des Protoplasmas** von **E. Küster** (Universität Gießen). Mit 36 Textabbildungen. (VIII u. 200 S.) 1929 Gebunden RM 15.—

„ 4: **Chemie des Protoplasmas** von **Alexander Kiesel** (Universität Moskau). Mit 1 Textabbildung. (VIII u. 302 S.) 1930 Gebunden RM 20.—

„ 5: **La physicochimie de la sexualité** par **Ph. Joyet-Lavergne** (Paris). Mit 12 Textabbildungen. (XI u. 457 S.) 1931 Gebunden RM 32.—

„ 6: **The Mammalian Red Cell and the Properties of Haemolytic Systems** by **Eric Ponder** (New York). Mit 52 Abb. (XI u. 311 S.) 1934. Geb. RM 22.50

„ 7: **Pathologie der Mitose** von **Georg Politzer** (Universität Wien). Mit 113 Textabbildungen. (VII u. 238 S.) 1934 Gebunden RM 16.20

„ 8: **Temperature and Living Matter** by **J. Bělehrádek** (Masaryk University Brno). Mit 70 Textabbildungen. (X u. 277 S.) 1935 Gebunden RM 18.—

„ 9: **Invisible radiation of organisms** von **Otto Rahn** (Cornell University). Mit 52 Textabbildungen. (X u. 215 S.) 1936 Gebunden RM 13.20

„ 10: **Die kontraktile Zelle der Pflanzen** von **Silvia Colla** (R. Università Torino). Mit 77 Abbildungen. (IX und 168 S.) 1937 Gebunden RM 12.—

„ 11: **Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Protoplasma und Metaplasma** von **W. J. Schmidt** (Universität Gießen). Mit 88 Textabbildungen (VII und 388 S.) 1937 Gebunden RM 24.—

„ 12: **Zell-Nekrobiose und Protoplasma-Tod** von **W. W. Lepeschkin** (Universität Wien). Mit 10 Abb. (IX und 198 Seiten.) 1937 Gebd. RM 13.—

„ 13: **Pathologie der Pflanzenzelle.** Teil II: **Pathologie der Plastiden** von **E. Küster** (Universität Gießen). Mit 91 Abbildungen. (XI und 152 Seiten.) 1937 Gebunden RM 16.—

„ 14: **Chromosomenbau** von **Lothar Geitler,** (Universität Wien). Mit 69 Textabbildungen. (VIII und 191 S.) 1938 Gebunden RM 15.—

„ 15: **Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate** von **A. Frey-Wyssling** (Eidg. Techn. Hochsch. Zürich). Mit 138 Textabbildungen (XIV und 317 Seiten.) 1938 Gebunden RM 22.—

„ 16: **L'acide ascorbique dans la cellule et les tissus** par **A. Giroud** (Paris) Unter der Presse

In Vorbereitung sind weitere folgende Bände:

Permeability by S. C. and M. M. Brooks (University of California)
Physiologische Resistenz von W. Fuchs (Universität Halle)
Die Muskelzelle von A. Pischinger (Universität Graz)
The Structure of Protoplasm by W. Seifriz (University of Pennsylvania)
Vitalfärbung pflanzlicher Zellen und Gewebe von S. Strugger (Universität Jena)

Ausführliche Einzelprospekte kostenfrei

Die ersten sind sehr wärmeempfindlich, die zweiten quellungsempfindlich gegenüber Ionen, die dritten stark vom p_H und die vierten vom r_H abhängig. Die Festigkeit der submikroskopischen Gerüststruktur kann daher von sehr verschiedenen Einflüssen abhängig sein. Bei den Zellulosefasern sind vor allem heteropolare Kohäsionsbindungen zwischen alkoholischen OH-Gruppen vorhanden, während im Protoplasma, wo Polypeptidfadenmoleküle mit Hilfe ihrer Seitenketten ein sehr labiles Molekulargerüst bilden, wohl alle Bindungsarten nebeneinander vorkommen.

Aus den angeführten Argumenten geht hervor, daß die retikularen Systeme für die künftige Erforschung der biologischen Feinstruktur eine hervorragende Rolle spielen werden, und wir müssen daher über eine dem biologischen Sprachgebrauche angepaßte Terminologie verfügen. Dem gegenwärtigen Gebrauche kommt man am nächsten, wenn man das Gelgerüst als micellaren Anteil und die vorhandenen Poren, Imbibitionsflüssigkeiten oder Inkrustationssubstanzen als intermicellaren Anteil definiert. Vorgänge zwischen den Gerüstbalken wären als inter-micellar, solche in den Gerüstbalken dagegen als intra-micellar zu bezeichnen. Die Micellarlehre wäre somit als die Kenntnis von den Gelen zu umschreiben. Die Abgrenzung der Gele mit Micellargerüsten und solchen mit Molekulargerüsten ist dadurch gegeben, daß einschneidende chemische oder mechanische Eingriffe notwendig sind (Auflösung, Viskosimetrie, Strömungsdoppelbrechung), um in die Morphologie hochpolymerer Molekulargerüste einzudringen, während der Feinbau von Micellargerüsten mit Hilfe der Polarisations- und Röntgenoptik ohne Beeinträchtigung des inneren Aufbaues aufgeklärt werden kann. Die eine dieser Methoden besteht in der Weiterentwicklung des von Nägeli zuerst beschrittenen Weges. Man darf daher, ähnlich wie Graham als Begründer von der Lehre der kolloiden Lösungen gefeiert wird, Nägeli als den Vater der Gelforschung oder Micellarlehre ansprechen.

Literatur.

1. G. v. Iterson, Chem. Weekbl. **30**, 1 (1933).
2. Yoshida und Takei, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A **15**, 1 (1932).
3. A. Frey-Wyssling, Ber. dtsch. bot. Ges. **46**, 444 (1928).
4. Ambronn und Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926).
5. Meyer und Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (Leipzig 1930).
6. Hengstenberg und Mark, Z. Kristallogr. **69**, 271 (1928).
7. W. Seifriz, Amer. Naturalist **63**, 410 (1929).
8. K. H. Meyer, Kolloid-Z. **53**, 10 (1930).
9. C. Nägeli, Die Micellartheorie, Ostwalds Klassiker Nr. 227 (Leipzig 1928).
10. Nägeli und Schwendener, Das Mikroskop (Leipzig 1877).
11. H. Staudinger, Die hochpolymeren organischen Verbindungen (Berlin 1932).
12. H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose (Berlin 1932).
13. A. Frey-Wyssling, Protoplasma **25**, 261 (1936).
14. Herrmann, Gerngroß und Abitz, Z. physik. Chem. Abt. B **10**, 371 (1930).
15. Hess und Neumann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 728 (1937).

16a. A. Frey-Wyssling, Protoplasma **27**, 372 (1937).

16b. A. Frey-Wyssling, Protoplasma **27**, 563 (1937).

17. A. Frey, Jb. wiss. Bot. **67**, 597 (1927).
18. A. Frey-Wyssling, Protoplasma **26**, 45 (1936).
19. Kratky und Schoszberger, Z. physik. Chem. Abt. B **39**, 145 (1938).
20. N. P. Badenhuizen, Recueil Trav. bot. néerlandais **35**, 559 (1938).
21. R. Zsigmondy, Z. physik. Chem. **98**, 14 (1921) und **101**, 293 (1922).
22. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **55**, 257 (1931).
23. A. Frey-Wyssling, Ber. dtsch. bot. Ges. **55**, 119 (1937).
24. A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate (Berlin 1938).

Diskussionsbemerkungen:

Schmidt (Gießen): Die Reihe der Gerüststrukturen, welche der Vortragende uns erläutert hat, die von makroskopischen über mikroskopische zu submikroskopischen führt, ist überaus lehrreich. Solche Betrachtungen weisen oft den richtigen Weg zum Verständnis der submikroskopischen Verhältnisse.

Jayme (Darmstadt): Gern ergreife ich diese Gelegenheit, den Herrn Vortragenden zum Erfolg seiner Forschungen zu beglückwünschen.

Die von ihm entwickelten Gedankengänge werden sich sehr befruchtend auch bei technischen Untersuchungen auswirken und diesen einen neuen Impuls geben. Es ist jetzt z. B. ohne weiteres verständlich, warum es durch chemische Analyse allein nicht möglich ist, den Charakter und das Verhalten von Zellstoffen eindeutig zu bestimmen. Hierzu werden von jetzt ab auch Betrachtungen über die Heterokapillarität der Faser mit herangezogen werden müssen.

Was die verholzte Faser anbelangt, so hat der Vortragende stets nur Ausschnitte aus der Feinstruktur gegeben. Es wäre aber von großem Interesse, auch über die Oberflächen des Systems etwas zu wissen, besonders wäre wertvoll zu erfahren, wieviel die Zellulose und wieviel das Lignin an der äußeren Oberfläche beteiligt ist. Untersuchungen auf chemischer Grundlage deuten in der Hinsicht, daß sich dem angreifenden chemischen Reagens zuerst das Lignin darbietet und dies die darin eingebettete Zellulose schützt. Danach müßte also das intermicellare System des Lignins praktisch allein an der Bildung der äußeren Oberfläche beteiligt sein, während das micellare System der Zellulose und ihrer Begleiter daran nicht teilnimmt.

Ostwald (Leipzig): Über die Hervorhebung der Wichtigkeit gerade retikularer Strukturen kann sich eigentlich niemand mehr freuen als gerade ich persönlich. Denn ich habe diese Strukturformen nicht nur selbst hervorgehoben, in allgemeinerer Weise zu kennzeichnen und unter die anderen Strukturformen einzuordnen versucht (Kolloid-Z. **55**, 266, 1931), sondern ich habe z. B. zur Erklärung des Katz-Effektes und anderer Eigentümlichkeiten des Kautschuks vor etwa 12 Jahren (Kolloid-Z. **40**, 58, 1926; vgl. auch ibidem **69**, 339; **80**, 375 usw.) gerade eine solche retikulare Micellarstruktur vorgeschlagen — freilich ohne daß dieser Vorschlag damals viel Beifall fand. In bezug auf die Wichtigkeit gerade dieser retikularen Strukturformen stimme ich also Herrn Frey auf das lebhafteste zu. Auf der anderen Seite glaube ich, daß die Unterschiede zwischen der ursprünglichen Nägeli'schen Micellarstruktur, also der individuellen oder „dispersen" Struktur und der neuen Frey'schen „kontinuierlichen" oder retikularen Micellarstruktur doch nicht so radikal sind, daß man hier von „unüberbrückbaren Gegensätzen usw." sprechen müßte, wie dies der Herr Vortragende tut. Bei der Thixotropie glaube ich z. B. an einen experimentellen Übergang zwischen diesen beiden Strukturformen einfach durch Schütteln und Stehenlassen. Auch eine Dispersion von retikular gebauten Flocken wäre ein Übergangssystem. Was schließlich die neue Definition des Micellarstrukturbegriffes anbelangt, die Herr Frey vorschlägt, so meine ich freilich, daß angesichts der jetzt schon so vieldeutigen Anwendung des Stammwortes „Micell" der Vortragende eine nicht ganz leichte Verantwortung übernimmt, wenn er diesem Begriff nunmehr noch einen weiteren Inhalt gibt (Frey'sche retikulare Micellarstruktur gegenüber der alten Nägeli'schen dispersen Micellarstruktur). Indessen möchte ich nicht selbst meinen Vorschlag durchbrechen, über nomenklatorische Fragen hier nicht diskutieren zu wollen.

Frey-Wyssling (Zürich) Antwort: An Herrn Jayme: Die Oberfläche des Micellargerüstes wird je nach dem System von unabgesättigten Neben- oder Hauptvalenzen gebildet. Wie im speziellen Falle der Lignineinlagerung die Verkettung zwischen Lignin und Zellulose ist, kann zur Zeit kaum eindeutig entschieden werden.

Antwort: An Herrn Ostwald: Man muß eine Entscheidung treffen, ob ein korpuskular oder ein retikular dispersoides System als micellar zu bezeichnen ist. Nägeli hat damit entschieden Systeme umschreiben wollen, denen nach heutiger Erkenntnis retikulare Struktur zukommt. Die Verantwortung für die Umdeutung des Micellarbegriffes kann ich voll und ganz übernehmen.

Ionenreihen in der Kolloidchemie und Biologie.

Von P. H. Teunissen (Leiden). (Eingegangen am 16. September 1938)

Einleitung.

In der Biologie sind vielfach bestimmte Reihenfolgen, z. B. mit den Alkali- und Erdalkalionen gefunden worden, insbesondere bezüglich der Permeabilität. So wurde bei den Wurzelzellen von Lupinus album und luteum die Reihenfolge $Li < Na < K < Rb$ festgestellt und bei Untersuchungen mit Muskeln eine etwas abweichende: $Li < Na < Cs < Rb < K$[1]). Während bei den Wurzelzellen das Rb stärker die Permeabilität beeinflußt als das K, ist es bei den Muskeln gerade umgekehrt. Leider fehlt das Cs in der ersten Reihenfolge.

Ein analoger Unterschied zwischen pflanzlichem und tierischem Material wurde auch in den Reihenfolgen der Umladungskonzentrationen von Sojabohnenphosphatid und Eilezithin gefunden: $Li < Cs < Na < Rb < K$ bzw. $Li < Cs < Rb < Na < K$[2]). Im ersten Falle ladet das Rb bei höheren Konzentrationen um als das Na, im zweiten Falle bei niedrigeren. Die Umkehrung in der Reihenfolge, die bei den Permeabilitätsmessungen zwischen Rb und K auftrat, finden wir bei der Umladung zwischen Rb und Na.

Auch die Reihenfolge der Ionen, wie sie bei der Hämolyse von Erythrozyten gefunden wurde: $K < Li < Na < Cs < Rb < K$ ist nahezu dieselbe wie die der Umladungskonzentrationen von Eilezithin ($Li < Cs < Rb < Na < K$), in Übereinstimmung damit, daß Lezithin eines der wichtigsten der die Membrane bildenden Biokolloide ist. Mit den Kationen der Erdalkaligruppe wurde bei der Permeabilität der Wurzelzellen von Lupinen gefunden: $Ca < Sr < Ba < Mg$, d. h. fast völlig dieselbe Reihenfolge wie die der Umladungskonzentrationen von Sojabohnenphosphatid: $Ca < Ba < Sr < Mg$.

1. Ionenreihen in der Kolloidchemie[2]).

Nachdem wir einige Übereinstimmungen zwischen den Ionenreihen der Permeabilität und der Umladung gesehen haben, wollen wir die Erklärung der auftretenden Reihenfolgen der Umladungskonzentrationen näher betrachten. Hierfür ist es vorteilhaft, die Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte aufzufassen. Die Unterschiede im Verhalten gegenüber Ionen können dann erklärt werden mit Hilfe der Eigen-

[1]) E. Gelhorn, Das Permeabilitätsproblem (Berlin 1929).

[2]) H. G. Bungenberg de Jong und P. H. Teunissen, Kolloid-Beih. **48**, 33 (1938).

schaften der ionogenen Gruppe der Biokolloide und denen der Ionen[2]). Die anziehenden Kräfte zwischen Kolloidion und Elektrolytion werden abhängig sein von Valenz und Radius (also von der Feldstärke) des Ions und überdies von Polarisierungsvermögen und Polarisierbarkeit. Bei der Umladung negativer Biokolloide trifft folgendes zu: von einer Anzahl Kationen gleicher Valenz und aus derselben Gruppe des periodischen Systems ist die Feldstärke der kleinsten Ionen am größten, diese sind am stärksten hydratisiert. Da bei der Bindung die Hydratationsenergie überwunden werden muß, werden die kleinsten Ionen am schwersten, d. h. bei den höchsten Konzentrationen umladen, so daß eine zunehmende Umladungskonzentration erwartet werden muß in der Reihenfolge: $Cs < Rb < K < Na < Li$.

Ist nun die ionogene Gruppe weniger polarisierbar als das Wassermolekül, dann ist die Hydratationsenergie größer als die Bindungsenergie, und zwar um so größer, je kleiner die Ionen sind, so daß infolge der Polarisationsenergie die kleinsten Ionen bei den höchsten Konzentrationen umladen. Die auf Grund der Feldstärke erwartete Reihenfolge (vgl. oben) tritt daher auf bei Kolloiden mit einer ionogenen Gruppe, die weniger polarisierbar ist als das Wassermolekül, z. B. bei den Sulfatkolloiden.

Im Falle einer ionogenen Gruppe, die besser polarisierbar ist als das Wassermolekül, ist die Polarisationsenergie größer als die Hydratationsenergie, und das um so mehr, je kleiner das Ion ist, so daß jetzt die kleinsten Ionen am leichtesten, d. h. bei den niedrigsten Konzentrationen umladen. Die Reihenfolge zunehmender Umladungskonzentrationen würde infolgedessen $Li < Na < K < Rb < Cs$ sein. Bei den Phosphatkolloiden wurde diese ganz umgekehrte Reihenfolge nicht gefunden, aber eine sogenannte Übergangsreihe, bei Eilezithin: $Li < Cs < Rb < Na < K$ und bei Sojabohnenphosphatid: $Li < Cs < Na < Rb < K$. Wenn wir diese so schreiben:

$$\begin{matrix} Li < Na \\ Cs < Rb \end{matrix} < K \quad \text{bzw.} \quad \begin{matrix} Li < Na \\ Cs < Rb \end{matrix} < K,$$

dann werden sie einer einfachen Erklärung zugänglich. Die Reihenfolge $Li < Na < K$ ist die auf Grund der Polarisationsenergie erwartete für eine Gruppe, die besser polarisierbar ist als das Wassermolekül. Bei größerem Ionvolum wird aber das Polarisierungsvermögen kleiner, so daß Rb und Cs zu groß sind, um in diesen Fällen noch polarisieren zu können. Für diese Ionen wird die Reihenfolge nach abnehmendem Ionvolum (also nach zunehmender Hydratation): $Cs < Rb < K$ sein.

Für die Erdalkaliionen treten analoge Unterschiede auf: bei einer Gruppe, die weniger polarisierbar ist als das Wassermolekül (Sulfatkolloide), wird gefunden: $Ba < Sr < Ca < Mg$; das kleinste Ion ladet am schwersten um. Ist aber die ionogene Gruppe besser polarisierbar als das Wassermolekül, dann würde man erwarten $Mg < Ca < Sr < Ba$, welche Reihenfolge nicht immer gefunden wurde, aber meistens „Übergangsreihen", die hier nicht so einfach wie oben erklärt werden können, z. B.:

Eilezithin	$Ca < Mg < Sr < Ba$
Sojabohnenphosphatid	
a) alkohollöslich	$Ca < Mg < Sr < Ba$
b) alkoholunlöslich	$Ca < Ba < Sr < Mg$
Na-nukleinat	$Ba < Ca < Sr < Mg$

Der große Einfluß der Polarisierbarkeit wird besonders deutlich bei den Ionen der Nebengruppen des periodischen Systems (Zn, Cd, Cu, Pb, Mn, Ni). Diese haben ein besonders starkes Polarisierungsvermögen, so daß sie, bei einer ionogenen Gruppe, die besser polarisierbar als das Wassermolekül ist, bei viel niedrigeren Konzentrationen umladen als die gleichwertigen Ionen aus der Hauptgruppe (Mg, Ca, Sr, Ba); dies wurde gefunden bei den Phosphat- und den Karboxylkolloiden. Wo in biologischen Versuchen die Nebengruppenionen verwendet wurden, fällt ihre besonders kräftige bzw. giftige Wirkung auf. Ist dagegen die ionogene Gruppe weniger polarisierbar als das Wassermolekül, dann werden die Nebengruppenionen jetzt das Wasser stärker polarisieren, so daß sie schwer, d. h. bei sehr hohen Konzentrationen umladen; und wie bei den Sulfatkolloiden gefunden wurde, bei viel höheren Konzentrationen als die Hauptgruppenionen.

Bei der Umladung positiver Biokolloide[3]) (Eiweißstoffe bei einem $p_H <$ I.E.P.) sind die Verhältnisse einfacher; das positive Kolloidkation hat wegen seiner Größe kein Polarisierungsvermögen, bei der Bindung mit Anionen wird also keine Polarisationsenergie frei, so daß in Übereinstimmung mit dem für die Kationen Gesagten, die größten, also die am wenigsten hydratisierten Anionen am leichtesten angeheftet werden und bei den niedrigsten Konzentrationen umladen[4]). Die Reihenfolgen sind bei verschiedenen Eiweißen (Kasein, Gelatine, Klupein) immer die gleichen, z. B.: $CNS < J < Br < Cl$; $ClO_4 < ClO_3 < Cl$.

[3]) L. Teunissen-van Zyp, Dissertation (Leiden 1938).

[4]) Vgl. auch H. G. Bungenberg de Jong und J. G. Wakkie, Biochem. Z. **297**, 70, 221 (1938).

Zusammenfassend ist also die Reihenfolge zunehmender Umladungskonzentrationen einer Anzahl Ionen bei einer und derselben ionogenen Gruppe die der abnehmenden Affinitäten dieser Ionen zur ionogenenen Gruppe; diese Affinität wird bestimmt durch Ladung, Radius und Polarisierungsvermögen des Ions sowie die Polarisierbarkeit des Kolloidions.

2. Zellmembran und Permeabilitätsreihenfolgen.

Wenn wir die Erklärungen der Reihenfolgen der Umladungskonzentrationen anwenden wollen z. B. auf Permeabilitätserscheinungen, so ist die Zusammensetzung der Membran der Zellen von großer Bedeutung. Die von Bungenberg de Jong entwickelte Vorstellung des Bauprinzipes der Membran sei hier in kurzer Form angegeben[5]). Bekanntlich bestehen die Phosphatide (die wichtigsten Membranelemente) aus einem lipophilen Teile, den Kohlenwasserstoffketten und aus einem hydrophilen, den Dipolen der positiven Phosphat- und negativen Cholin- bzw. Colamingruppen. Es ist nun ein Schema möglich, indem durch die anziehenden Kräfte zwischen den Dipolen verschiedener Phosphatidmolekeln, zusammen mit denjenigen zwischen den Kohlenwasserstoffketten, die Phosphatidmolekeln zu einem Doppelfilm geordnet werden. Dieser Film besteht also aus zwei Zwitterionen. Zwischen den lipophilen Kohlenwasserstoffketten können lipophile Substanzen wie Cholesterin oder Fette bzw. Fettsäuren, aufgenommen werden, so daß, da die anziehenden Kräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten größer werden, wenn die Zwischenräume mit lipophilen Substanzen wie Cholesterin aufgefüllt sind, die verdichtende Wirkung des Cholesterins auf die Membran verständlich wird. Untersuchungen an Phosphatidpräparaten[6]), die etwa zur Hälfte bestanden aus Phosphatidsäure (Phosphatid mit abgespaltener Cholin- oder Colamingruppe), führten Bungenberg de Jong zu einem Modell der Membran, das vom biologischen Gesichtspunkt aus besonders wichtig ist, da es den Charakter permutoider und veränderlich-permeabeler Systeme besitzt. Es ist nämlich möglich, Elektrolyte wie Kationen im Modell aufzunehmen, wenn der Film aus Phosphatid + Phosphatidsäure + Kation besteht (im allgemeinen aus einem Zwitterion, z. B. ein Phosphatid oder ein isoelektrisches Eiweiß, einem Anion, z. B. Phosphatidsäure oder ein negatives Biokolloid und aus einem Kation: Ca oder Na). In Fig. 1 sind die zwei Schemata für Doppelfilme

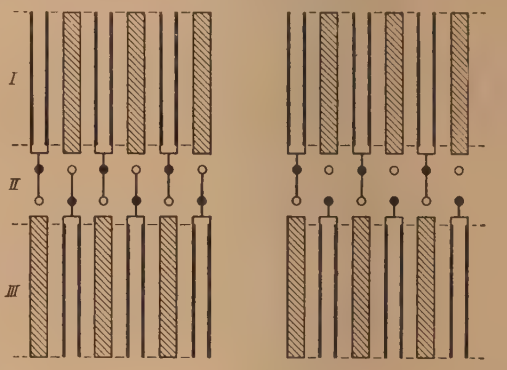


Fig. 1

angegeben; A ist das erstgenannte, bestehend aus zwei Zwitterionen und z. B. Cholesterin, B ist das letztgenannte, aufgebaut durch Zwitterion + Kolloidanion + Kation. Die positiven Gruppen sowie das Kation sind mit ○ bezeichnet, die negativen Gruppen mit ●. Das Cholesterin, das sich zwischen den Kohlenwasserstoffketten (lange Linien) befindet, ist quer gestreift. Beide Filme bestehen also aus zwei lipophilen Teilen (I und III) und aus einem hydrophilen (II). Wie oben schon genannt wurde, ist das unter B gezeichnete Filmmodell biologisch besonders wichtig, da die Permeabilitätsregulierung durch Kationen des Milieus verständlich wird. Von den drei wesentlich teilnehmenden Ionarten sind zwei (Phosphatidzwitterion und Phosphatidsäureanion) durch große Kohäsionskräfte (die van der Waals'sche Kräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten untereinander bzw. zwischen diesen und den lipophilen Teilnehmern wie das Cholesterin) untereinander gebunden; die dritte jedoch, das Kation nicht und wird infolgedessen leicht durch andere Kationen des Milieus ersetzbar sein. Ein nur Ca-ionen enthaltender Doppelfilm wird, in Berührung mit einer NaCl-Lösung, solange Na-Ionen gegen Ca-Ionen austauschen, bis ein bestimmtes Gleichgewicht erreicht ist. Da die Affinität von Ca für die negativen Phosphatgruppen viel größer ist als die der Na-Ionen, werden die anziehenden Kräfte kleiner und somit der Film offener werden: so daß die Permeabilität zunimmt. Umgekehrt, wenn ein nur Na-Ionen enthaltender Film in Berührung gebracht wird mit einer $CaCl_2$-Lösung, werden

[5]) H. G. Bungenberg de Jong und J. Bonner, Protoplasma **24**, 199 (1935).

[6]) H. G. Bungenberg de Jong und G. G. P. Saubert, Protoplasma **28**, 352 (1937).

die Na-Ionen teilweise oder ganz durch Ca ersetzt, wodurch die anziehenden Kräfte in der Dipolschicht größer werden und somit die Permeabilität abnehmen muß.

Wir kommen also zu der Schlußfolgerung: Im allgemeinen wird die Permeabilität einer Membran abnehmen, wenn ihre Kationen ersetzt werden durch andere, mit größerer Affinität für die Biokolloid-Ionen, die die Membran aufbauen. Überdies sind die anziehenden Kräfte am größten, wenn der Film eine äquivalente Menge Kationen enthält, d. h. beim Umladungspunkt der Kolloide, so daß die Permeabilität dann ein Minimum wird. Untersuchungen von De Haan[7]) bestätigen diesen Gedanken. In Plasmolyseversuchen mit Zwiebel-Epidermiszellen fand er ein Minimum für die Permeabilität mit Luteokobaltchlorid und mit Ca-Nitrat, das in der Nähe des Umladungspunktes von verschiedenen Phosphatiden mit diesen beiden Ionen liegt. Permeabilitätsversuche sollten deshalb immer über ein großes Konzentrationsgebiet für jedes Kation ausgedehnt werden und diejenige Konzentration, wo das Permeabilitätsminimum auftritt, als Kriterium für die Kationenwirkung gewählt werden.

Versuchen wir jetzt die in der Einleitung genannten Permeabilitätsreihenfolgen zu erklären, z. B. die für die Permeabilität der Muskeln: $Li < Na < Cs < Rb < K$. Aus der Reihenfolge der Umladungskonzentrationen folgt, daß die Affinität für die Phosphatgruppe abnimmt in der Reihenfolge: $Li < Na < K$, um für Rb und Cs wieder größer zu werden (vgl. 1.).

Aus der oben angeführten Schlußfolgerung folgt dann ohne weiteres, daß die Permeabilität mit Li im Film kleiner ist als mit Na und mit diesem wieder kleiner als mit K: $Li < Na < K$; und da mit Rb bzw. Cs die Affinität wieder zunimmt (aber kleiner bleibt als mit Li), muß die Permeabilität wieder abnehmen (aber größer bleiben als mit Li), so daß für diese letzten Ionen gilt: $Li < Rb < Cs$, und für die ganzen Reihenfolgen somit:

$$\begin{matrix} Li \\ Cs \end{matrix} < \begin{matrix} Na \\ Rb \end{matrix} < K.$$

Auch die in der Einleitung genannten Analogien zwischen den Reihenfolgen der Permeabilität und der Umladungskonzentrationen mögen hier noch kurz besprochen werden. Die Permeabilität der Lupinen-Wurzelzellen würde also bestimmt sein durch ein pflanzliches Phosphatid (als Filmbildner), und die der Muskeln durch ein tierisches. Die gefundenen Reihenfolgen: $Li < Na < K < Rb$ bzw. $Li < Na < Cs < Rb < K$ sind daher in Übereinstimmung mit dem oben Gesagten, Reihenfolgen, in denen die Wechselwirkung zwischen den Kationen und den beiden Phosphatiden zum Ausdruck kommt. Die Reihenfolgen der Umladungskonzentrationen eines pflanzlichen Phosphatids (aus Sojabohnen), $Li < Cs < Na < Rb < K$, und eines tierischen (aus Eiern): $Li < Cs < Rb < Na < K$, die ebenso ein Maßstab für jene Wechselwirkung sind, sind zwar nicht ganz dieselben, aber der Unterschied zwischen beiden ist analog. Bei der Permeabilität trifft in der Reihenfolge der Kationen eine Umkehrung ein zwischen K und Rb; bei den Umladungskonzentrationen ist die Stellung von Rb vor K, so daß jetzt die Umkehrung hier zwischen Na und Rb gefunden wird.

Auch die Reihenfolge der Erdalkali-Ionen bei der Permeabilität von Lupinen-Wurzelzellen: $Ca < Sr < Ba < Mg$, ist ebenso wie die der Affinitäten, abgeleitet aus den Umladungskonzentrationen von Sojabohnenphosphatid: $Ca < Ba < Sr < Mg$, eine analoge Übergangsreihe.

Zusammenfassung.

Aus obenstehenden Erörterungen folgt, daß die elektrischen Eigenschaften der Biokolloide, welche die Membrane aufbauen, von größter Bedeutung sind für die Permeabilität dieser Membran, so daß die Reihenfolge von Ionen, in Permeabilitätsversuchen bestimmt, Reihenfolgen vorstellen bezüglich dieser elektrischen Eigenschaften. Es sind nun gerade diese elektrischen Eigenschaften, welche wir studiert haben in den Reihenfolgen der Umladungskonzentrationen von möglichst vielen Ionen für verschiedene, gereinigt hergestellte Biokolloide (nicht amphotere, mit verschiedenen ionogenen Gruppen, u. l. Phosphat-, Karboxyl- und Sulfatgruppen, sowie amphotere mit positiver und negativer Ladung), so daß es gerechtfertigt scheint, die Ergebnisse der Ionenreihen in der Biologie und in der Kolloidchemie miteinander zu vergleichen.

Diskussionsbemerkungen:

Manegold (Dresden): Würde es Ihren Vorstellungen entsprechen, wenn man kurz sagt, daß die Permeabilität einer polaren Membran von ihrem jeweiligen „Dissoziationsgrad" abhängig ist: schlecht permeierende Ionen bilden mit den ortsfesten Ionen der Membransubstanz ein wenig dissoziiertes Aggregat, gut permeierende Ionen dagegen ein weitgehend dissoziiertes Aggregat?

Teunissen (Leiden) Antwort: Jawohl.

[7]) I. de Haan, Protoplasma **24**, 186 (1935).

Das p_H in der lebenden Zelle.

Von Josef Spek (Heidelberg). (Eingegangen am 16. September 1938)

Es gibt kaum ein zweites Problem der Zellphysiologie, an dessen Erforschung man mit so vielen falschen Vorurteilen herangetreten ist, wie an die der Reaktion der lebenden Substanz. Lange Zeit galt es als ausgemacht, daß in den lebenden Zellen eine völlig ausgeglichene Wasserstoffionenkonzentration vorliegen müsse. Ja, manche Autoren vertraten sogar die Ansicht, daß überhaupt alle lebenden Zellen der verschiedenartigsten Organismen das gleiche p_H haben müßten und Abweichungen einen anormalen Zustand des betr. Protoplasmas anzeigen. Auch über die Fehlerquellen der verschiedenen Methoden, z. B. den Salzfehler und den Eiweißfehler bei den kolorimetrischen p_H-Bestimmungen im Protoplasma machte man sich, noch ehe man den ersten Versuch an Zellen gemacht hatte, sehr bestimmte, nicht gerade ermutigende Vorstellungen und wollte gar nicht von ihnen ablassen. Als man aber dann unbekümmert um alle diese theoretischen Postulate schließlich doch daran ging, erst einmal empirisches Material zu sammeln, da sahen die Dinge nach kurzer Zeit mit einem Mal ganz anders aus.

Die Beschreibung einiger kolorimetrischer Versuche scheint mir geeignet zu sein, den heutigen Stand der Dinge gleich von der entscheidenden Seite zu beleuchten.

Es ist Ihnen bekannt, daß viele Farbstoffe sehr leicht in die lebenden Zellen eindringen. Glücklicherweise zeigen auch viele p_H-Indikatoren dieses Verhalten. In der Zelle können sie sich je nach der Zellart ganz verschieden verhalten. Im einen Fall wird der ganz eingedrungene Farbstoff binnen kurzem zusammen mit organischen Substanzen aus dem Protoplasma in Form stark gefärbter Vakuolen oder dichterer Tropfen, die vielleicht ein Koazervat enthalten, entmischt. Im zweiten Fall geht der gesamte Farbstoff in vorher vorhandene Granulen und wird von ihnen stark adsorbiert oder sonstwie gespeichert. Im dritten Fall entsteht eine völlig diffuse Anfärbung des Plasmas, in der weder mikroskopisch noch ultramikroskopisch diskrete, gefärbte Partikel erkennbar sind, und die diffus bleibt, wenn Überfärbung vermieden wird.

Bei Typ 2 wissen wir, daß der Farbstoff durch das wässerige Dispersionsmittel mit Sicherheit bis zu den gefärbten Granulis vorgedrungen ist. Auf dem ganzen Weg bis dahin ist aber von ihm unter dem Mikroskop überhaupt nichts zu merken, denn wir müssen den Farbstoff in einer ganz schwachen Konzentration anwenden, deren Farbe unter dem Mikroskop gar nicht erkennbar ist, sonst bleibt die Färbung gar nicht physiologisch und „vital". Für diesen und in ähnlicher Weise für jeden anderen Typ der Vitalfärbung mit Indikatoren ergibt sich also, daß der Farbton des Indikators im wässerigen Dispersionsmittel nicht zu erkennen ist, und daß dementsprechend die Vitalfärbung über das p_H des Dispersionsmittels überhaupt nichts aussagt. Wir erkennen bei der Vitalfärbung eine Farbe erst, wenn der Farbstoff an irgendeiner Substanz gespeichert wird. Aus dem Farbton des Indikators an den gefärbten Granulen können wir aber bestenfalls Schlüsse auf das p_H an den dispersen Teilchen der Zellkolloide, welche den Indikator adsorbiert haben, ziehen.

Bei der diffusen Anfärbung des Protoplasmas liegen die Verhältnisse im Prinzip auch nicht anders. Auch sie wird erst erkennbar durch eine Adsorption des Indikators an bestimmten Substanzen des Protoplasmas, nur daß diese in diesem Fall viel feiner dispergiert sind. Auch hier zeigt der Farbton des Indikators nur die Reaktion der adsorbierenden Teilchen an; über die Reaktion im Dispersionsmittel erfahren wir auch in diesem Fall gar nichts.

In anderen Zellen färben sich bei der Vitalfärbung mit Indikatoren zwei, drei oder noch mehr Komponenten des Zellinhalts an, und dabei ist der Farbton für jede der adsorbierenden Substanzen spezifisch. Das gilt sowohl für die gröber dispergierten, in Form von Tröpfchen oder Granulen im Protoplasma liegenden Substanzen, als auch für kolloiddisperse Komponenten des mikroskopisch homogenen Protoplasmas selbst. Verschiedene Plasmakomponenten der gleichen Zelle können also mit anderen Worten einen verschiedenen Farbton annehmen. Ist dieser wirklich durch die lokale Wasserstoffionenkonzentration bedingt, dann würde der Befund besagen, daß jene Plasmakomponenten ein mitunter sogar recht erheblich verschiedenes p_H besitzen und daß sie dieses innerhalb gewisser Grenzen, selbst wenn sie mitten drin in einer Umgebung anderer Reaktion liegen, zähe festhalten.

Ich möchte noch eine Reihe anderer Beobachtungen anführen, die zum gleichen Schlusse führen. Eizellen und Epithelzellen können Bezirke auffällig verschiedener stofflicher Beschaffenheit aufweisen. Diese nehmen bei Vitalfärbung mit Indikatoren oft ganz verschiedenen

Farbton an. Dabei können diese Bezirke (ohne Grenzflächenbildung) unmittelbar aneinander anstoßen; trotzdem findet kein Ausgleich des Farbtones statt. Es genügt aber ein Hauch von Kohlensäure, um in allen Bezirken den Farbton des Indikators nach dem gleichen sauren Farbton umschlagen zu lassen, ein Beweis, daß der Farbton vom p_H nicht unabhängig ist. Die Plasmakolloide verschiedener Reaktion können innig miteinander gemischt sein und trotzdem behalten sie ihre spezifische Reaktion bei. Läßt man Protoplasma aus angestochenen Zellen ausfließen oder sticht man in größere Zellen Glaskapillaren ein, und läßt darin denZellinhalt emporsteigen, dann sondern sich dieKomponenten desselben oft schon infolge ihrer verschiedenen Viskosität bzw. Diffusibilität in sehr charakteristischer Weise. Läßt man dann einen geeigneten Indikator zutreten, dann ergibt sich, daß diese verschiedenen Zellsubstanzen wiederum verschiedene Reaktion haben können. Hundertfältige Beobachtungen an sich differenzierenden Eizellen zeigten, daß sich eine solche Sonderung der Komponenten des Zellinhalts bzw. des Protoplasmas selbst, wie wir sie in den eben beschriebenen Versuchen durch einen Eingriff erreichten, in der lebenden, völlig intakten Zelle bei gewissen Differenzierungsprozessen von selbst ganz ohne unser Zutun vollziehen kann. Wir brauchen dann nur vor, während und nach der Differenzierung (der eben erwähnten Sonderung der Substanzen) eine Vitalfärbung mit Indikatoren auszuführen und schon erhalten wir immer wieder neue lehrreiche Belege dafür, wie verschieden bei der Färbung mit Indikatoren der Farbton der Kolloide in einer Zelle sein kann, wie sie miteinander gemischt sein können und wie sie dann bei besonderen Vorgängen in der Zelle in höchst gesetzmäßiger Weise wieder auseinandergehen.

Besteht an oder in den dispersen Phasen der verschiedenen Plasmakolloide eine verschiedene Wasserstoffionenkonzentration, dann ergibt sich eigentlich schon hieraus notwendigerweise, daß das gemeinsame wässerige Dispersionsmittel nicht einfach die gleiche Reaktion haben kann wie die dispersen Phasen. An den dispersen Phasen saurer Zellkolloide wird durch die kolorimetrischen Versuche ein p_H bis hinab zu 5,0, an denen alkalischer Kolloide ein solches bis hinauf zu ca. 8,0 angezeigt. Das wässerige Dispersionsmittel der meisten tierischen Zellen aber scheint ein p_H ganz nahe beim Neutralpunkt zu haben.

Erfolgt an einem Protoplasma, welches aus einer angestochenen Zelle ohne Grenzflächenbildung in eine Indikatorlösung ausfließt, keine Adsorption des Farbstoffes, dann ist gar kein Umschlag zu sehen. Das Dispersionsmittel verhält sich, als ob es destilliertes Wasser wäre. Würde es molekular gelöste Säuren oder Basen enthalten, so müßte natürlich sofort ein Umschlag erfolgen. — Fließt anderseits Protoplasma in der genannten Weise in eine Indikatorlösung aus und färbt sich an, dann behält es den ihm eigenen Farbton innerhalb gewisser p_H-Grenzen auch in einer absichtlich alkalischer bzw. saurer gemachten und daher anders gefärbten Indikatorlösung.

Ehe wir in diesen Betrachtungen fortfahren und versuchen Schlußfolgerungen zu ziehen, möchte ich hier noch über das Ergebnis einiger Kontrollen berichten.

Daß der Farbton, der von den Plasmakolloiden adsorbierten Indikatoren wirklich von der Wasserstoffionenkonzentration an den Grenzflächen herrührt, wird zunächst dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Ergebnisse mit verschiedenen Indikatoren aus ganz verschiedenen Klassen von Farbstoffen überraschend gut übereinstimmende Resultate ergeben. Würde auch nur bei einem einzigen Indikator der Farbton von anderen Faktoren, etwa einer spezifischen Adsorption oder einer spezifisch gefärbten Verbindung des Farbstoffes mit einer Zellsubstanz herrühren, dann müßte der Farbton aus der Skala der übrigen Indikatorenumschläge vollständig herausfallen.

Die Reihe der guten, ohne nennenswerte Schädigung der Zellen vitalfärbenden Indikatoren ist nicht sehr groß. Wohl die besten p_H-Indikatoren, die Sulphonphthaleinfarbstoffe von Clark und Lubs dringen leider in die meisten Zellen nicht ein. In geeignetes Zellmaterial können wir aber jetzt diese Indikatoren mit feinen Mikropipetten mit Hilfe des Mikromanipulators injizieren. Die Injektionstechnik ist soweit gediehen, daß Injektionen von Zellen (bisweilen sogar eine solche von Zellkernen und Vakuolen in der Zelle) vielfach schon ganz mühelos ausgeführt werden können. Dadurch, daß zusammen mit den Indikatoren oder nach ihnen auch noch Salzlösungen, Säuren, Basen und Puffergemische injiziert werden können, konnte mit Hilfe dieser Technik das Programm der Untersuchungen beträchtlich erweitert werden.

In allerletzter Zeit hat sich mir unverhofft ein neuer Weg eröffnet, durch das Experiment einen tieferen Einblick in das Wesen der Vitalfärbung der Zellen mit Indikatoren zu gewinnen. Ich konnte nämlich feststellen, daß es möglich

ist, mit Hilfe des Mikro-Spektralphotometers von W. Engelmann auch von vitalgefärbten Zellen ein Spektrum zu entwerfen und die Absorption in den verschiedenen Spektralbereichen recht genau photometrisch zu bestimmen.

Am besten baut man das Photometer auf der einen Okularfassung eines binokularen Mikroskops auf. Das zweite Okular bleibt auf dem anderen Tubus. Durch dieses kann die Einstellung der gefärbten Zelle und ihr Zustand während der Beobachtung kontrolliert werden. Im einen Spektrum des Photometers erscheinen die Absorptionsbanden, welche die gefärbte Zelle erzeugt. Wenn die Färbung nicht gar zu blaß ist, sind sie selbst bei Betrachtung mit starken Objektiven deutlich genug. Eine auf das Spektrum aufprojizierte Skala, die bei Natriumlicht eingestellt (geeicht) wird, ermöglicht die Ablesung der Wellenlängen. Von einer seitlichen Lichtquelle wird ein Vergleichsspektrum entworfen. Die Verdunkelung des Vergleichsspektrums erfolgt durch Zuziehung eines Spaltes, deren Ausmaß an einer graduierten Drehscheibe direkt abgelesen werden kann.

Die Methode ist geeignet, all den uferlosen Diskussionen, ob bei den Vitalfärbungen nicht doch besondere Modifikationen der Farbstoffe vorliegen, durch das Experiment ein Ende zu bereiten. Die Ergebnisse ausführlicher Versuchsreihen müssen noch abgewartet werden. Soviel kann ich aber jetzt schon mitteilen, daß die Spektren der von mir besonders häufig verwendeten vitalfärbenden Indikatoren in sauren und alkalischen Lösungen sehr charakteristisch sind, und daß die gleichen Spektren bei den im Farbton der sauren bzw. alkalischen Seite gefärbten Zelle erscheinen. Es muß dabei nur noch ein unauffälliges, aber sehr interessantes optisches Phänomen berücksichtigt werden. Neue Untersuchungen von Physikern[1]) haben gezeigt, daß bei Adsorption eines Farbstoffes durch die dabei auftretenden Bindungskräfte der Zustand des Farbstoffmoleküls verändert wird. Jedenfalls kommt es zu einer Lockerung der Elektronen, und diese ruft eine schwache, aber gesetzmäßige Verschiebung der Maxima der Fluoreszenz- und der Absorptionsbanden nach Rot hervor. Unabhängig von diesen Befunden, die mir damals noch nicht bekannt waren, habe ich die gleiche Erscheinung, d. h. eine schwache Verschiebung der Absorptionsmaxima um etwa 50—100 Å nach Rot auch bei der Bindung des Farbstoffes in der Zelle zunächst bei einigen Farbstoffen, deren Spektren besonders einfache, günstige Verhältnisse bieten, feststellen können. Hier scheint sich ein Weg zu eröffnen, experimentell nachzuweisen, daß der Farbstoff wirklich adsorbiert ist, und wenn die Abweichung in verschiedenen Fällen meßbar verschieden wäre, würden sich vielleicht sogar Rückschlüsse auf die Eigenschaften der adsorbierenden Protoplasmasubstanz ergeben. Jedenfalls muß auf dieses optische Phänomen in Zukunft genau geachtet werden.

Die photometrische Untersuchung von Färbungen war eigentlich eine Waffe, die bei diesen Erörterungen ursprünglich gegen uns geschmiedet wurde. Mit ihr sollte gerade bewiesen werden, daß bei gewissen biologischen Färbungen besondere Modifikationen des Farbstoffs auftreten können. Insbesondere die Farbumschläge bei den sogenannten metachromatischen Färbungen der Histologen versuchte man immer wieder auf besondere (im übrigen aber nur hypothetisch angenommene) Modifikationen der Farbstoffe zurückzuführen, welche unter der Wirkung besonderer Substanzen in der Zelle entstehen sollten. Würden solche Modifikationen bei unseren Indikatoren existieren, könnte sich also etwa der Farbton einer rosa Neutralrotfärbung nicht nur durch Erhöhung des p_H, sondern auch durch Auftreten einer besonderen „metachromatischen Modifikation" nach Rötlichgelb verschieben, dann wäre das natürlich eine Fehlerquelle für kolorimetrische p_H-Bestimmungen in der Zelle, die nicht vernachlässigt werden dürfte. L. Lison hat versucht, das Problem der Metachromasie durch Serien von Reagenzglasversuchen zu lösen, in denen er zu reinen Lösungen der sogenannten chromotropen Substanzen, das sind jene Substanzen, welche jene Farbumschläge verursachen sollten, die betreffenden basischen Farbstoffe, Azine, Oxazine, Thiazine u. a. zusetzte. Es erfolgte sogleich ein Umschlag nach einem Farbton, der stets ganz ähnlich ist, wie der der Lösung der freien Farbbase dieser Farbstoffe. Ob nicht auch in der „metachromatischen" Lösung einfach irgendwie die Farbbase entsteht, suchte Lison durch einen photometrischen Vergleich der metachromatischen Lösung und der der Farbbase zu entscheiden. Er fand, daß die beiden Lösungen das Absorptionsmaximum zwar fast genau an der gleichen Stelle haben, daß sie aber sonst nicht recht übereinstimmen. Er schloß daraus, daß eine besondere metachromatische Modifikation des Farbstoffes existieren müsse. Diese Versuche von Lison sind aber von zahlreichen Fehlerquellen belastet. Lison glaubte immer molekulare Lösungen der Farbstoffe vor sich zu haben. Jedenfalls unterließ er

[1]) Vgl. F. Bandow (1938).

jede experimentelle Kontrolle, ob bei den Versuchen nicht kolloide Zustandsänderungen vorliegen, welche auch die optischen Eigenschaften der verglichenen Farblösungen oder Substanzgemische verändern. In Wirklichkeit haben viele seiner Farbstoffe schwer lösliche Farbbasen, die sich bei Erhöhung des p_H je nach Umständen in kolloider oder gröberer Dispersion ausscheiden und vielfach monochromatisches Tyndallicht erzeugen. Das Farbsalz der Farbstoffe kann ebenfalls teilweise kolloiddispers sein und ein Tyndallicht erzeugen, welches aber wiederum eine andere Farbe hat. Beim Zusammenbringen mit der chromotropen Substanz können feine Fällungen entstehen, die sich ebenfalls optisch auswirken und wieder ein sogar sehr intensives, z. B. grünes Tyndallicht erzeugen können. In anderen Fällen adsorbieren die organischen Stoffe den Farbstoff in feinster Verteilung. Daß man unter diesen Umständen nicht überall einfach das von der Eigenfarbe der Farbstoffe herrührende Absorptionsspektrum erwarten kann, und daß bei Lösungen, in denen der Farbstoff in sehr verschiedenem physikalischen Zustand vorliegt, auch von vornherein verschiedene optische Eigenschaften erwartet werden müssen, ist ganz klar. Liegen einmal in beiden Lösungen keine Komplikationen vor, wie das z. B. in meinen Versuchen mit Brillantkresylviolett der Fall war, dann erweist sich das Spektrum des Farbstoffes in der Mischung mit der chromotropen Substanz mit dem der Farbbase als völlig identisch. Der Beweis der Existenz einer besonderen „metachromatischen" Farbmodifikation ist also durch Versuche dieser Art jedenfalls nicht erbracht worden.

Injektionen gepufferter Lösungen chromotroper Substanzen in vital mit Indikatoren gefärbte Zellen haben gezeigt, daß diese Substanzen, die ja selbst Kolloide sind, die Färbung (den Farbton) der anderen Kolloide des Protoplasmas nicht zu ändern vermögen. Auch schon dadurch schrumpft, von den Ergebnissen der vorigen Erörterungen ganz abgesehen, die Fehlerquelle spezifischer metachromatischer Färbungen auf ein Minimum zusammen.

Bei eigenartigen Differenzierungsprozessen, die, wie wir noch sehen werden, wahrscheinlich auf einem elektrischen Phänomen beruhen, ordnen sich die Substanzen von verschiedenem p_H in der Zelle zu einem idealen p_H-Gradienten an, der mit den Substanzen mit dem höchsten p_H beginnt und denen mit dem niedrigsten p_H endet und bei Vitalfärbung mit Indikatoren durch eine ideale Farbtonskala angezeigt wird. Wäre auch nur eine einzige Substanz in der Zelle, deren Farbton bei der Vitalfärbung mit dem Indikator nicht von ihrem p_H, sondern von irgendeinem anderen vom p_H unabhängigen Faktor herrühren würde, also etwa von der Metachromasie im Sinne Lison's, oder von einer spezifischen Adsorption, dann würde der Farbtongradient sofort gestört werden. Solche Fälle sind aber bisher nicht bekannt geworden.

Nach dieser Umschau können wir jetzt mit viel größerer Bestimmtheit sagen, daß die dispersen Phasen der verschiedenen Zellkolloide ein spezifisches p_H besitzen, welches ihnen sozusagen anhaftet, und daß zwischen den Grenzflächen der dispersen Phasen und dem Dispersionsmittel ein Sprung in der Wasserstoffionenkonzentration vorliegen muß, der sich ja wohl schon dadurch erklären ließe, daß die H- bzw. OH-Ionen sich nicht frei von den großen Kolloidteilchen entfernen können, sondern von diesen zurückgehalten werden. Die alkalische bzw. saure Reaktion „haftet" gewissermaßen an diesen Teilchen. Wir können dieses Phänomen, über das ja auch schon von anderer Seite Beobachtungen vorliegen, auch an hübschen Modellversuchen im Becherglas vorführen. (Vgl. J. Spek, Erg. d. Enzymforschg **4**, 7, 1936), die ebenfalls zeigen, daß die Azidität bzw. Alkalinität an der Oberfläche eines sauren oder alkalischen Adsorbens eine andere sein kann als in der Umgebung und daß sich dies bei Zusatz eines geeigneten Indikators genau wie in den Zellen in einer auffälligen Verschiedenfarbigkeit äußern kann. Es ist allerdings noch die Frage, ob in den Zellen nicht noch andere Faktoren hinzukommen, welche die dispersen Teilchen von der Umgebung isolieren und sie vor der Einwirkung eines anders reagierenden Dispersionsmittels und einer Ausfällung durch anders reagierende Teilchen schützen. Hydratationshüllen könnten schon in diesem Sinne wirken. Schutzkolloidhüllen kämen evtl. in Frage, wenn sie aus einer indifferenten, annähernd neutralen Substanz bestehen würden. Von den empirischen Befunden über diesen Punkt ist sehr bemerkenswert, daß manche Stoffe wie Kohlensäure, Ammoniak und unsere Vitalfarbstoffe an die dispersen Teilchen des Protoplasmas ganz rasch herankommen, andere dagegen wie HCl und NaOH (innerhalb sehr weiter physiologischer Grenzen lassen sie sich in lebende Zellen ohne weiteres injizieren) offenbar nur sehr schwer. Der Farbton mit Indikatoren angefärbter Zellen schlägt in CO_2 oder NH_4OH sofort (reversibel) um, nach Injektion von HCl- oder NaOH-Lösungen von viel extremerem p_H dagegen nicht.

Die spezifische, zähe festgehaltene Eigenreaktion der dispersen Teilchen der verschiedenen Protoplasmakolloide ist der Kernpunkt des ganzen Problems. Auf sie müssen wir bis auf weiteres unsere Methoden einstellen, und aus ihr ergeben sich auch biologische Konsequenzen ohne Ende.

Mag die genaue p_H-Bestimmung durch kolorimetrische Methoden auch noch in manchen Punkten unbefriedigend sein, für die Ermittelung der p_H-Differenzen sind die kolorimetrischen Methoden aller Art bei vorsichtiger Anwendung von unschätzbarem Wert. Sie sind aus diesem Grunde in letzter Zeit sehr in den Vordergrund gerückt, und es scheint mir angebracht, noch einige auf sie bezügliche prinzipielle Fragen zu erörtern.

Manche von den Biologen viel verwendete Indikatoren, so besonders basische Farbstoffe der Thiazin- und Oxazinreihe, welche gerade besonders schöne Vitalfärbungen geben, haben Besonderheiten, die sich nicht so ohne weiteres in das übliche Schema der Farbumschläge einfügen ließen. Die Klärung dieser Schwierigkeiten hat erfreuliche Fortschritte gemacht. Meistens rühren die Komplikationen daher, daß die betreffenden Farbstoffe, wie schon oben erwähnt wurde, eine schwerlösliche Farbbase besitzen. Scheidet sie sich in feiner Form aus, so ist sie für den Farbton der Färbung noch mitbestimmend. Der ungelöste Teil der Farbbase scheidet aber aus dem molekularen Lösungsgleichgewicht aus (oder nimmt daran nur indirekten Anteil), es muß neue Farbbase gebildet werden, und der Farbton muß sich noch weiter nach der alkalischen Seite verschieben. Zur quantitativen p_H-Bestimmung nach dem Farbton wird also so eine Färbung nur mit Kontrollen verwendbar sein. Salze und andere Substanzen können die Löslichkeit der Farbbase beeinflussen und dadurch das Gleichgewicht Farbsalz-Farbbase vielleicht indirekt verschieben. Das ist aber natürlich etwas anderes als der „Salzfehler".

Unbefriedigend ist zur Zeit auch noch der Punkt, daß wir keine guten Vitalfarbstoffe mit höherem Umschlagspunkt (etwa zwischen p_H = 8,0 bis 9,0) haben, und auch die injizierten Clark-Indikatoren mit höherem Umschlagspunkt wie o- und m-Kresolrot und Thymolblau fast durchweg sehr schlecht adsorbiert werden. Daß wir kolorimetrisch bisher keine höheren p_H-Werte als etwa 7,8—8,0 vorgefunden haben, kann auch nur daran liegen, daß eine Anfärbung mit geeigneten Indikatoren noch nicht ausgeführt werden konnte.

Der Salzfehler dürfte bei den kolorimetrischen Versuchen mit lebenden Zellen keine große Rolle spielen. Injektionen von Salzlösungen + Indikatoren haben gezeigt, daß Alkalisalze selbst bei Konzentrationen, wie sie in tierischen Zellen normalerweise nie vorkommen, keine Verschiebung des normalen Farbtons verursachen. Bei Kalzium- und Magnesiumsalzen liegt die Grenzkonzentration viel tiefer, aber gerade diese Salze dringen ja durch die Zellmembran meist nur ganz schwer ein. — Kontrollen des Salzgehaltes der Zellen sind natürlich stets angebracht.

Was den Eiweißfehler betrifft, glaube ich, daß wir die beste Sicherung gegen diesbezügliche Irrtümer durch die scharfe Unterscheidung vom p_H im Dispersionsmittel und dem an den dispersen Teilchen und der Beachtung der eigenen Farbe der letzteren schon vorweggenommen haben.

Physiologisch sind die Substanzen, welche sich in der Zelle vital anfärben, sehr verschieden zu bewerten. Daß bei diffuser Plasmafärbung lebenswichtige Komponenten des Protoplasmas vom Farbstoff blockiert sein müssen, geht schon daraus hervor, daß schon eine kurze Überfärbung die Entwicklung von Eizellen sistieren und sogar den Tod der Zellen herbeiführen kann. In manchen Fällen konnte gezeigt werden, daß die färbbaren Substanzen des Hyaloplasmas sich auch durch relativ starke Zentrifugierung von anderen Komponenten desselben nicht trennen lassen. Ich bin geneigt, die physiologisch besonders wichtigen Zellsubstanzen unter den alkalischen Plasmakomponenten zu suchen. In ruhenden Zellen finden wir häufig einen Farbton des Indikators vor, der einem Brutto-p_H von etwa 7,3 entspricht, welches wahrscheinlich von der Anfärbung eines etwas stärker alkalischen Protoplasmakolloides und einer schwachen Anfärbung einer saureren Substanz herrührt. In besonders aktiven embryonalen Zellen ist der Gehalt an den alkalischen Protoplasmasubstanzen beträchtlich vermehrt. — Besonders beachtenswert scheinen mir auch die von mir oft erwähnten leicht diffusiblen alkalischen Substanzen zu sein, die durch die Zellmembranen durchtreten können und deren Verlust den Tod der Zelle herbeiführt. Sie sind überhaupt erst durch die Vitalfärbung aufgefunden worden.

Besonders in Eizellen färben sich auch Reserve-(Dotter-)Substanzen (meist im Farbton der sauren Seite) an, mitunter sogar so stark, daß sie dem Protoplasma den Farbstoff entreißen. In Entwicklungsstadien, in denen diese Reserve-

substanzen ganz oder fast ganz aufgebraucht sind, wird die Plasmafärbung am allerintensivsten.

Starke Hydratation des ganzen Zellinhalts hemmt die Vitalfärbung nicht.

Adsorbiert werden kann der Farbstoff in der Zelle ja wohl nur an kolloiddispersen und gröberdispersen Substanzen, von denen die letzteren meist wiederum Kolloide sind. So kann man kurz von in diesem oder jenem Farbton angefärbten sauren oder basischen Kolloiden sprechen, wenn man sich dabei stets vor Augen hält, daß man die dispersen Phasen und das wässerige Dispersionsmittel der Zellkolloide bezüglich der Vitalfärbung gesondert betrachten muß. Bei amphoteren Kolloiden dürfte bei der Anfärbung für den Farbton ausschlaggebend sein, ob die sauren oder die basischen Eigenschaften überwiegen.

In Extrakten von Zellen und Geweben können die Indikatoren insofern wesentlich andere Farben zeigen, als die Adsorptionsverhältnisse wesentlich andere sein können als im lebenden Zellkörper. Ob in den Extrakten molekular gelöste Säuren (etwa Milchsäure) neu auftreten können, kann wohl durch Kontrollen ermittelt werden. Beim Anstechen oder Zerreißen von Zellen tritt wenigstens in kolorimetrisch nachweisbaren Mengen keine molekular gelöste Säure, keine „acid of injury" auf. Wenn man eine Anzahl großer Amöben in der feuchten Kammer auf dem Deckglas trockenlegt, indem man das ganze Wasser absaugt, sie dann mit feinen Glasnadeln vollständig zerreißt und dann in diesen Zellbrei Indikatoren injiziert, erhält man genau die gleichen Umschläge wie in normalen Amöben. Was sich in anderen zerrissenen Zellen im sauren Farbton anfärben kann, sind Zellsubstanzen, die vorher schon in der Zelle vorhanden waren.

Elektrometrische p_H-Messungen sind bis vor kurzem nur an Zell- oder Gewebeextrakten gemacht worden. Erst vor kurzem hat W. Dorfman in einer russischen Zeitschrift auch eine Versuchsanordnung zur elektrometrischen p_H-Bestimmung in lebenden Zellen beschrieben, die mir noch nicht genauer bekannt ist. Für p_H-Messungen in der Zelle käme eventuell noch eine Verwendung von Glaselektroden in Frage.

Aber auch wenn wir schließlich über eine brauchbare Meßmethode für Zellen verfügen sollten, wird es gut sein, sich über einige prinzipielle Fragen schon im Voraus Klarheit zu verschaffen. Modellversuche etwa an Eiweißkörpern mit gutbekannten Eigenschaften müßten erst einmal zeigen, wieweit man elektrometrisch unter variierten Bedingungen die Eigenreaktion der dispersen Teilchen überhaupt erfassen kann, und liegt ein Gemisch von Plasmakolloiden verschiedener Reaktion vor, dann darf man nie vergessen, daß die elektrometrische p_H-Messung auch im besten Fall natürlich nur einen Durchschnittswert liefert. Sie geht also am wichtigsten Punkt der eigenartigen Konstellation im Plasma vorbei. Erfolgt in der Zelle eine Sonderung der verschiedenen Zellsubstanzen, dann kann man elektrometrisch vielleicht noch am ehesten an den wahren Tatbestand herankommen; aber vollständig ist eine solche Sonderung wahrscheinlich niemals.

In biologischer Hinsicht eröffnen unsere Ergebnisse nach verschiedenen Richtungen neue Perspektiven. Die erste ist ziemlich schmerzlich. Ich glaube nämlich, daß wir die theoretische Auslegung der meisten Ergebnisse der Salzphysiologie, die ja ganz auf der Vorstellung aufgebaut war, daß das p_H in der Zelle völlig ausgeglichen und kaum jemals sehr extrem ist, einer gründlichen Revision unterziehen und wohl auch mit vielen Versuchen von vorne anfangen müssen. Für manche Salzwirkungen allerdings, für welche bisher eine befriedigende Erklärung nicht recht gefunden werden konnte, wie z. B. das Nebeneinandervorkommen ganz gegensätzlicher Zustandsänderungen (etwa einer starken Quellung mit gleichzeitiger Dispersitätsverminderung anderer Zellkolloide) liegt jetzt eine Erklärung ganz auf der Hand.

Ermutigend ist der Ausblick für die Fermentchemie. Bei einem stets ausgeglichenen p_H um 7,0 herum wäre zwar für einige Fermente, welche bei einem in dieser Gegend liegenden p_H ihre höchste Aktivität entfalten, immer ein Optimum für ihre Wirksamkeit in den Zellen gegeben gewesen. Für die andern aber hätte man sich früher kaum vorstellen können, wie und wo denn eigentlich einmal für ihre Aktivität innerhalb der Zellen optimale Bedingungen vorliegen sollen. Bei einem in gesetzmäßiger Weise lokal zwischen 5,0 und 8,0 (oder darüber hinaus) variierendem p_H werden schon viel eher auch sie an bestimmten Orten in der Zelle zu höchster Aktivität gesteigert, an anderen völlig wirkungslos werden können. Die Frage der Lokalisation der Fermente und die Beschaffenheit ihrer kolloiden Träger wird jetzt von neuer Seite her sehr akutell.

Eine weitere besonders wichtige Anwendung der Ergebnisse ergibt sich für das Studium der Differenzierungsprozesse. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die verschiedenartigen alkalischen und sauren Zellkolloide durchaus nicht immer regellos in der Zelle liegen. Sie können im Zellkörper mit einem Male eine ganz gesetzmäßige

Anordnung in bezug auf die Oberfläche der Zelle annehmen. Und zwar sieht man bei dem einen Differenzierungstypus alle alkalischen Teilchen nach der Oberfläche wandern, alle sauren dagegen von ihr abrücken (bei anderen Zellen ist der Wanderungssinn umgekehrt). Auf diese Weise entstehen eigenartige Oberflächenanreicherungen spezifischer Substanzen, wie wir sie in vielen Eizellen vorfinden. Beim zweiten Typus wandern, wie im schönsten Kataphoreseversuch, die Teilchen mit dem höchsten p_H nach dem einen Ende der Zelle, die mit dem niedrigsten an das andere, und alle Zellkolloide überhaupt ordnen sich nach ihrem p_H derart, daß ein kontinuierlicher p_H-Gradient entsteht, der sich von einem Pol des Zellkörpers bis zum andern zieht. Es muß sich um ein elektrisches Phänomen handeln, denn man kann die Substanzwanderungen mit keiner anderen Kraft erklären. Wie aber im einzelnen das elektrische Feld, in welchem die Zellsubstanzen wandern, in der Zelle zustandekommt, ist noch nicht genügend geklärt. Bei den meisten (vielleicht allen) Zellen besitzt die innere Grenzfläche eine Ladung. Bei vielen ruhenden Zellen ist diese an allen Stellen der Oberfläche gleich. Sie dürfte die Ursache der gleichmäßigen Wanderung aller Teilchen einer Substanz, die die gleiche Reaktion und damit wohl auch gleiche Ladung haben, sein. Daß nun bei anderen Zellen das Oberflächenpotential regional recht verschieden werden kann, dürfte irgendwie von einem lokalen Eindringen von Salzen (bzw. ihren Ionen) herrühren. Durch lokales Eindringenlassen von KCl konnte man in Pflanzenzellen die stärksten Potentialdifferenzen erzeugen. Durch einen Extrazusatz von KCl zum Medium, in dem sich Eizellen befanden, die vermutlich von vornherein eine regional verschiedene Permeabilität besitzen, konnte ich aber auch jene eigenartigen bipolaren Wanderungen von alkalischen und sauren Substanzen auf Kommando auslösen. So bin ich geneigt, als eine Ursache der bipolaren Wanderungen von Zellsubstanzen solche Differenzen im Oberflächenpotential anzusehen. Die schönsten bipolaren Wanderungen von Zellsubstanzen finden in Eizellen der verschiedensten Tiere nach der Abschnürung der Richtungskörper statt. Von einigen derselben konnten in diesen Stadien auch schwache Zellströme abgeleitet werden.

Alle diesbezüglichen elektrometrischen Versuche sind aber noch mit sehr großen Fehlerquellen belastet. Dagegen konnte über die gesetzmäßigen Substanzwanderungen selbst und ihre Rolle bei der Entstehung differenter Keimbezirke mit Hilfe der Vitalfärbungen mit p_H-Indikatoren schon sehr viel interessantes Tatsachenmaterial zusammengetragen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können für zwei Grundfragen der Entwicklungsmechanik von Bedeutung werden: erstens sind sie ein vielleicht entscheidender Beitrag zur Lösung des alten Rätsels, wie es überhaupt möglich ist, daß im Körper von Eizellen, die in allen Teilen ganz gleichartig aussehen, im Handumdrehen substantiell ganz differente Bezirke entstehen können, die dann zu den differenten Bezirken des Embryos werden, und zweitens eröffnen sie neue Perspektiven zur Lösung des Problems, wie in lebenden Organismen morphologische Polarität entstehen kann.

* * *

Von den zahlreichen bei der Demonstration vorgeführten Bildern von den mit p_H-Indikatoren vital gefärbten Zellen seien hier nur einige wiedergegeben. Fig. 1—3 stellen Eizellen im Stadium der bipolaren Differenzierung dar, und zwar Fig. 1 die Eizelle eines Tintenfisches, Fig. 2 ein Furchungsstadium der prosobranchen Schnecke Columbella avara, Fig. 3 ein Zweizellenstadium des Eies von Nereis limbata (Ringelwurm). Alle Objekte waren jeweils nur mit einem Indikator angefärbt, und zwar Fig. 1 mit Kresylechtviolett, Fig. 2—4 mit Brillantkresylviolett. Man sieht, wie verschieden sich die verschiedenen Bezirke der Objekte färben. Färbt man Tausende der genannten Eier auf dem gleichen Stadium an, so erhält man bei allen ohne Ausnahme die gleichen Differenzen im Farbton, und es lassen sich leicht Kontrollen mit anderen Indikatoren ausführen (bei den ersten beiden Objekten etwa mit Methylrot, Brillantvitalrot oder Neutralrot, bei Nereiseiern mit Neutralrot, Brillantvitalrot und Nilblausulfat B), welche zeigen, daß die Farbdifferenzen in allen Indikatoren gleichsinnige p_H-Differenzen anzeigen. Bei allen drei Objekten entsteht das Differenzierungsbild durch jene gesetzmäßige Wanderung der Substanzen des Zellkörpers, bei der die mit dem höchsten p_H an den Richtungskörperpol (oben) gelangen, während die mit dem niedrigeren p_H nach dem andern Pol abwandern. (Die beiden Furchungsstadien der Fig. 2 und 3 zeigen noch die ursprüngliche Verteilung der Substanzen des ungeteilten Eies.) Der bei dieser bipolaren Wanderung entstehende p_H-Gradient ist beim Columbellaei besonders schön. Jede Querzone des Eikörpers erhält dadurch andere Substanzen. Vor dem Auseinanderwandern nach den beiden Polen sind die verschiedenen Komponenten des Zellinhalts bei allen Ob-

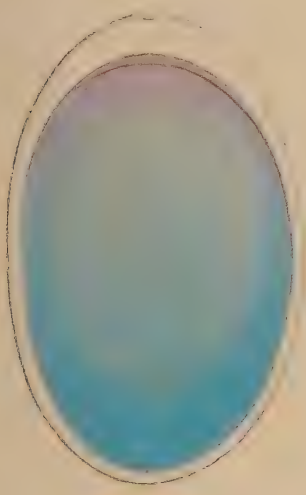


Fig. 1

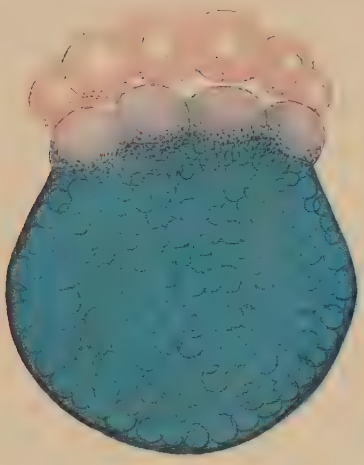


Fig. 2

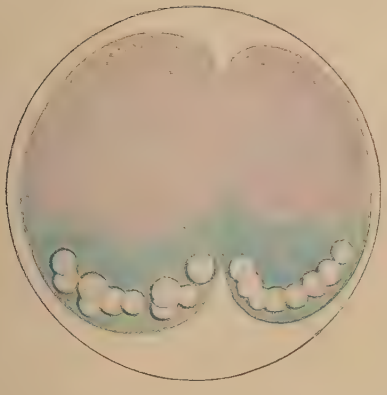


Fig. 3

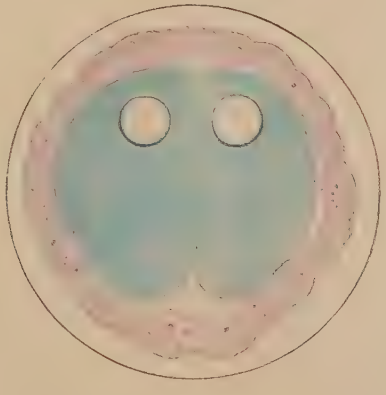


Fig. 4

Der Farbton der Fig. 1 und 2 hat sich gegenüber der ersten Reproduktion etwas verschoben, da die Vorlagen nochmals kopiert werden mußten und dann nach einem andern Verfahren reproduziert wurden als zum ersten Male. Die Abweichung betrifft keinen wesentlichen Punkt der Darstellung.

Die Fig. 3 und 4 sind der Zeitschrift „Protoplasma" 21, Heft 3 (Farbentafel II, Abb. 1 und 4) entnommen.

jekten gleichmäßig über den Zellkörper verteilt und innig miteinander gemischt.

Die Figuren zeigen auch, daß sich bei den erörterten Vitalfärbungen teils mikroskopische Gebilde (Dotterschollen und Granula), teils kolloiddisperse Teilchen des hyalinen Protoplasmas anfärben.

Wie sich die bipolare Differenzierung bei der Entwicklung auswirkt, wird uns durch Fig. 3 und 4 vor Augen geführt. Aus den alkalischen Regionen des Nereiseies gehen sehr aktive kleine Zellen hervor, welche, wie das auf Fig. 4 dargestellte Stadium der epibolisch entstandenen Gastrula zeigt, das Ektoderm (rosa) liefern. Aus den sauren Bezirken hingegen entstehen träge, große Zellen (blau), aus denen das Entoderm hervorgeht.

Zusammenfassung.

Das p_H ist in den lebenden Zellen nicht ausgeglichen. Verschiedene Areale der gleichen Zelle — etwa die beiden Enden einer Epithelzelle oder die beiden Hälften einer Eizelle vor der Furchung — können ein recht verschiedenes p_H aufweisen. Unausgeglichene Unterschiede im p_H existieren aber auch in viel kleineren Dimensionen insofern, als das p_H an den dispersen Phasen der Zellkolloide erheblich abweichen kann von dem des meist ungefähr neutralen Dispersionsmittels. Saure und alkalische Teilchen kolloider Größenordnung können (in irgendeiner Weise voreinander geschützt) nebeneinander existieren. Die an den dispersen Phasen der Zellkolloide bisher vorgefundenen höchsten und niedrigsten p_H-Werte sind bei tierischen Zellen ungefähr 8,0 und 5,0. Das p_H an den dispersen Phasen der Protoplasmakolloide kann man kolorimetrisch durch Vitalfärbung mit Indikatoren ermitteln. Bei dieser wird der Indikator an den Kolloidteilchen gespeichert. An ihnen ist aus diesem Grunde der Farbton leicht erkennbar. Im Dispersionsmittel dagegen reichert sich der Farbstoff, der bei der Vitalfärbung in sehr geringer Konzentration verwendet wird, nicht an. In ihm ist bei der Vitalfärbung kein Farbton zu erkennen. Viele Farbstoffe kann man in geeignetes Zellenmaterial in wässeriger Lösung injizieren. Kann man dabei mit der Konzentration, ohne daß die Zelle geschädigt wird, so weit hinaufgehen, daß man den Farbton der nicht gespeicherten Farblösung unter dem Mikroskop erkennen kann, dann gibt der Farbton der injizierten Indikatorlösung unter diesen Umständen auch das p_H des Dispersionsmittels des Protoplasmas mit an. Von vitalgefärbten Zellen kann man mit Hilfe des Mikrospektralphotometers von W. Engelmann Spektren entwerfen, welche Genaueres über den Zustand des gespeicherten Farbstoffes aussagen.

Es wird gezeigt, auf welchem Wege man bei kolorimetrischen Versuchen an lebenden Zellen über den Salzfehler, Eiweißfehler und die Fehlerquellen, welche durch die Phänomene der sog. Metachromasie und der spezifischen Adsorption entstehen könnten, Genaueres ermitteln kann.

Die Färbungen mit p_H-Indikatoren sind von unschätzbarem Wert für die Ermittelung von p_H-Differenzen im Protoplasma. Elektrometrische Bestimmungen werden, auch wenn sie methodisch verbessert werden sollten, in diesem wichtigen Punkt unbefriedigend bleiben. Liegt ein Gemisch von Kolloiden verschiedener Reaktion vor, dann liefert die elektrometrische Bestimmung des p_H immer nur einen Mittelwert.

Auswirkungen der bisher ermittelten Befunde über das p_H in der lebenden Zelle ergeben sich für die Fermentchemie, Salzphysiologie und ganz besonders für das Studium der Differenzierungsvorgänge. Die eigenartige Bedeutung, welche der Reaktion der verschiedenen Zellkolloide bei den Differenzierungsprozessen in den Eizellen zukommt, wurde an zahlreichen Bildern demonstriert.

Literatur.

F. Bandow, Habilitationsschr. (Heidelberg 1938).
R. Chambers, Biol. Bull. **55** (1928).
R. Chambers, H. Pollack and S. Hiller, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **24** (1927).
L. Lison, Protoplasma **24** (1935)[2]).
J. Needham and D. M. Needham, Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **98** (1925) und **99** (1926).
H. Pollack, Biol. Bull. **55** (1928).
P. Reiss, Le p_H interieur cellulaire. Presses Universitaires de France 1926; Arch. Physiol. biol. **6** (1928); Bull., Inst. Océanogr. Monaco Nr. 526 (1928).
P. Reznikoff und R. Chambers, J. Gen. Physiol. **10** (1927).
P. Reznikoff und H. Pollack, Biol. Bull. **55** (1928).
J. Spek, Protoplasma **18** (1933); **21** (1934); **30** (1938); Arch. Entwmech. **131** (1934); Erg. Enzymforschg **6** (1937)[3]).
J. Spek und R. Chambers, Protoplasma **20** (1933).
F. Vlès und E. Vellinger, Arch. Physiol. biol. **6** (1928).

[2]) Hier Hinweise auf die ältere Literatur über Metachromasie.

[3]) Demnächst erscheint im „Protoplasma" ein Sammelreferat, in welchem ich auch zu einer Reihe von Einwänden von E. Ries Stellung nehme. Die ausführliche Publikation über die Probleme der Metachromasie ist in Vorbereitung.

Diskussionsbemerkungen:

Schmidtmann (Stuttgart): Es ist interessant, daß die Resultate der p_H-Bestimmungen an den niederen tierischen Zellen weitgehend übereinstimmen mit den von uns vor 14 Jahren gefundenen Werten bei den Zellen und Geweben höherer Tiere und des Menschen, die durch Einführen von Indikatorsubstanz in das Zellprotoplasma gewonnen wurden. Während bei den meisten tierischen Zellen dabei der Kern ungefärbt bleibt, verhalten sich die Krebszellen (und auch die Sarkomzellen) anders. Bei diesen Zellen färbt sich der Kern rasch und intensiv. Diese Änderung des physikalisch-chemischen Zellverhaltens ist besonders gut beim experimentellen Teerkrebs zu beobachten. Sowie die Zellen an der Teerungsstelle dieses eigenartige Verhalten zeigen, so entwickelt sich allmählich auch ohne weiteres Teeren an der Versuchsstelle ein Krebs (Untersuchung veröff. von Matthes), während auch längeres Teeren erfolglos bleibt, solange die Zellen noch nicht die geschilderte physikalisch-chemische Veränderung zeigen.

Rondoni (Mailand): Ich möchte auf häufige nekrotische Veränderungen der Krebszellen hinweisen, die eben die p_H-Verhältnisse sekundär modifizieren können. Die Kernfärbung könnte wohl durch regressive Veränderungen der Zelle erklärt werden.

Erbring (Leipzig): Ich möchte auf Farbumschläge hinweisen, die Indikatorfarbstoffe an flüssig-flüssigen Grenzflächen, wie Paraffin—Wasser, Benzol—Wasser od. dgl. zeigen. Der Vorgang wird erklärt durch eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts bzw. durch eine selektive Adsorption der Indikatorsäure oder -base an den inneren Grenzflächen des Systems.

Manegold (Dresden): Ich glaube, daß sich eine physikalisch-chemische Theorie dieser Erscheinungen geben läßt, wenn man von folgenden grundlegenden Arbeiten ausgeht: Michaelis und Mitarbeiter haben in zahlreichen Arbeiten die Abhängigkeit der Dialysepotentiale von verschiedenen Faktoren (Salzkonzentration, Salznatur, Membrannatur, Porengröße usw.) studiert. Söllner wies darauf hin, daß die heterokapillare Natur einer Membran das Auftreten von Kreisströmen bedingen kann. Bethe und Toropoff beschreiben die Neutralitätsstörungen, die beiderseits einer Membran auftreten müssen, wenn sie von einem Strom durchflossen werden. Besonders hervorzuheben ist dabei die von K. H. Meyer, Sievers, Teorell und Unmack ausgearbeitete quantitative Theorie des Dialysepotentials.

In nächster Zeit wird in der Kolloid-Zeitschrift eine Arbeit von Manegold und Kalauch unter dem Titel „Reinigungsgeschwindigkeit, Dialysepotential und Neutralitätsstörung an stromdurchflossenen Membranen" erscheinen, die auch auf die wesentlichen Resultate der zitierten Arbeiten eingehen wird.

Ostwald (Leipzig): Die außerordentlich interessante Erscheinung des Bestehenbleibens von lokalen p_H-Differenzen der Zelle erfordert natürlich eine kolloidchemische Erklärung. Von solchen Erklärungen bieten sich an z. B. das (verallgemeinerte) Donnan-Prinzip oder die Theorie des sogen. Pallmann-Effektes, d. h. der Erscheinung, daß in Suspensionen verschiedenster Art in unmittelbarer Nähe der Teilchen eine andere $[H^+]$ herrscht als in der weiteren Umgebung. Schon vor etwa 30 Jahren beschrieb T. B. Robertson die Erscheinung, daß Kaseinpartikel (nach Hammarsten) in Wasser aufgeschwemmt, das nach beliebig langer Berührung mit dem Kasein neutral reagiert, beim Drücken auf blaues Lackmuspapier eine saure Reaktion geben. Noch näher scheint mir aber hier eine Heranziehung der Theorie der lyophilen Kolloide, wie sie insbesondere Martin H. Fischer entwickelt hat, zu liegen. Nach dieser Auffassung werden Eiweißsole bekanntlich aufgefaßt als Dispersionen gegenseitig beschränkt mischbarer Komponenten, ähnlich also kritischen Flüssigkeitsgemischen etwa von Phenol—Wasser, Chinolin—Wasser usw. Es scheinen nun in der Literatur noch nicht Messungen darüber vorzuliegen, ob etwa p_H-Unterschiede auch in solchen Gemischen, im besonderen außerhalb des kritischen Gebietes bestehen. Wir haben daher unter wesentlicher Beteiligung von Herrn cand. chem. Bräuer und Fräulein U. Törpsch einige Messungen dieser Art angestellt, und zwar mit mehreren Methoden (Glaselektroden, Ionometer usw.) und unter weitgehendsten Vorsichtsmaßregeln. Wir haben in der Tat unzweifelhafte Unterschiede gefunden z. B. bei

Phenol—Wasser (25°):

wasserreiche Phase:	4,4,
phenolreiche Phase:	5,1,

bei Chinolin—Wasser

wasserreiche Phase:	10,4,
chinolinreiche Phase:	8,1.

Sind Plasmakolloide Entmischungssysteme im Sinne Martin H. Fischer's, so wären nach diesen Ergebnissen also auch lokale p_H-Differenzen durchaus zu erwarten.

Spek (Heidelberg) Schlußwort: In dem vorliegenden Text des Referates sind die zytologischen Befunde verzeichnet, welche dagegen sprechen, daß bei den Vitalfärbungen mit Indikatoren für den Farbton auch Phänomene der „spezifischen Adsorption" im Sinne von H. Freundlich und Deutsch mitbestimmend sind.

Referent zeigt zum Schluß einen Demonstrationsversuch, in dem ein Indikator (Natriumsalz von Methylrot von E. Merck) an einem sauren Adsorbens (Pulver von Kieselsäuregel, bezogen von der I.G.) den rosa Farbton der sauren Seite annimmt und ihn auch in einem schwach alkalischen Medium (Leitungswasser) beibehält, während das Aufschwemmungsmedium vom Indikator im zitronengelben Farbton der alkalischen Seite gefärbt erscheint.

Die Kolloide des Blutes in ihrer funktionellen Bedeutung für das Transportgeschehen im Organismus.

Von H. Bennhold (Hamburg).

Setzt man im Reagenzglas zu menschlichem Serum andere Stoffe, z. B. saure Farbstoffe zu, dann verhalten sich die Bestandteile des Serums und der künstlich zugesetzte Stoff in den meisten Fällen keineswegs indifferent zueinander. Das sehen Sie bei folgendem Versuche: Über 5proz. neutralisierte Gelatine ist im ersten Röhrchen eine wässerige Lösung von Naphtholgelb gegeschichtet; dann sieht man, wie innerhalb 4 Tagen dieser hoch disperse saure Farbstoff etwa 36 mm tief in die Gelatinegallerte eingedrungen ist. In einem anderen Röhrchen ist die gleiche Farbstoffkonzentration von Naphtholgelb über die gleiche Gelatinegallerte geschichtet, nur ist der Farbstoff hier in Serum gelöst und man sieht dann, daß er innerhalb 4 Tagen nur 8 mm tief in die Gelatine eingedrungen ist. Analysen der gelbgefärbten Gelatineschichten zeigen, daß in diesem zweiten Reagenzglas der Farbstoff nur so tief in die Gelatine eindringen konnte, wie Eiweißteilchen des Serums selbst in die Gelatine eingedrungen waren. Nur wenn ich immer mehr Naphtholgelb dem Serum zusetze, dann kommt ein Konzentrationspunkt, wo freier Farbstoff übrig bleibt und über diese 8 mm Grenze nach 4 Tagen in freier Diffusion hinüberdiffundiert; so kann man durch eine einfache Konzentrationsreihe mit diesem hochdispersen Farbstoff die Bindungsfähigkeit eines Serums diesem Farbstoff gegenüber feststellen. — Viel merkwürdiger waren die Erscheinungen aber, wenn ich einen grob dispersen Farbstoff, wie z. B. Kongorot, diesen Versuchsbedingungen aussetze: in wässeriger Lösung dringt er überhaupt nicht in die Gelatinegallerte ein, entsprechend seiner erheblichen Teilchengröße. Überschichte ich ihn jedoch in Serum gelöst über die Gelatinegallerte, dann dringt er plötzlich in die Gelatine ein, und zwar innerhalb 4 Tagen ebenfalls 8 mm tief — also genau ebenso tief wie wir es bei dem hochdispersen quantitativ an Serumeiweiß gebundenen Naphtholgelb gesehen haben. Diese Fähigkeit des Serums, grobdispersen Farbstoffen den Weg in eine Gelatine-Gallerte zu eröffnen, nannte ich s. Zt. mit einem nichts präjudizierenden Ausdruck „Embatischen Effekt" des Serums. Das Serumeiweiß scheint also das Diffusionsvermögen ganz verschieden disperser saurer Farbstoffe gewissermaßen zu uniformieren. Da dies mir sehr nach einer biologischen Funktion der Bluteiweißkörper auszusehen schien, verfolgte ich diesen Befund weiter.

Zunächst sehen Sie im Bild eine Reihe von sauren Farbstoffen ganz verschiedener Dispersitäten über 5proz. Gelatinegallerte geschichtet. In Wasser zeigen diese 12 Farbstoffe (Brillantkongo R 0,045 Proz., Helgoland-gelb 0,016 Proz., Lachs-rot 0,045 Proz., Trypan-rot 0,045 Proz., Eosin-E 0,045 Proz., Kongorubin 0,045 Proz., Rose-bengale 0,045 Proz., Eosin Ia 0,045 Proz., Tropeolin 0,045 Proz., Patentblau V 0,012 Proz. Methylorange 0,012 Proz., Naphtholgelb S 0,045 Proz.) ganz verschiedenes Diffusionsvermögen (innerhalb 4 Tagen dringen sie 0 mm bis 36 mm tief in die Gelatinegallerte ein). Setze ich nun die gleiche Reihe von Farbstoffen in gleicher Endkonzentration in Serum gelöst an, dann ist plötzlich das Eindringevermögen in diese Gelatinegallerte bei sämtlichen Farbstoffen gleich, und zwar innerhalb 4 Tagen 8 mm.

Sollte dieser Befund nun eine wirkliche biologische Bedeutung haben, dann mußte geprüft werden, ob außer diesen ja völlig körperfremden Farbstoffen auch noch Stoffe solche Bindungen mit dem Serumeiweiß eingehen, welche im Körper heimisch sind, oder welche als Medikament in den Körper Eingang finden. Für die Prüfung dieser Frage war zunächst eine Änderung der Methodik notwendig; für ein genaues Studium von Diffusionsvorgängen bildet die Gegenwart der Gelatinegallerte bei der chemischen Analyse doch eine erhebliche Erschwerung; außerdem wäre das Studium von Bindung grobdisperser Stoffe mit Hilfe der Gelatineröhrchen nur in Ausnahmefällen möglich gewesen. Durch einfache Fällung der Eiweißkörper (z. B. mit Ammonsulfat) und Prüfung, ob Stoffe mit ausfallen oder in Lösung bleiben, lassen sich diese ev. recht labilen Bindungen natürlich nicht nachweisen; durch so grobe chemische Eingriffe können sowohl Bindungen gesprengt, als auch durch parallel auftretende Fällungen Bindungen vorgetäuscht werden.

Ich ging deshalb im Jahre 1930 dazu über, nachzusehen, ob man nicht durch Kataphorese-Vorgänge die Frage entscheiden könne, in wie weit ein Stoff an Serumeiweiß gebunden sei oder in freiem Zustand sich befände. Zunächst machte ich an Farbstoffen orientierende Versuche

mit dem Pauli-Landsteiner'schen Apparat, die ich auf dem Wiesbadener Kongreß 1930 vortrug. Wenige Monate später erschien die wichtige Beobachtung von Theorell, welcher gefunden hatte, daß im elektrischen Feld die Albumine des Serums eine erheblich größere Wanderungsgeschwindigkeit besitzen als die Globuline. Damit war für meine Fragestellung die Möglichkeit gegeben, nicht nur zu entscheiden, ob ein Stoff ganz allgemein am Serumeiweiß haftet oder nicht, sondern darüber hinaus, mit welcher Fraktion des Serumeiweißes er Bindungen eingeht. Die Untersuchungen wurden jetzt mit dem Michaelis'schen Apparat durchgeführt. Nach dem Vorbild von Theorell wurden nur in der direkten Verlängerung des U-Rohres Entnahmerohre angeschmolzen; zur Erleichterung der Entnahme mit der Pipette wurde der linke (kathodische) Glashahn oberhalb der Null-Linie angebracht, während der rechte anodische Hahn unterhalb der Null-Linie liegt. Als Elektrode benutzte ich die umkehrbaren Elektroden nach Michaelis (Cu—$CuSO_4$) die Zuleitung erfolgte durch Kaliumchlorid und Kaliumchlorid-Agar. Als Seitenflüssigkeit benutzte ich Ringerlösung gleicher Leitfähigkeit. Die Einzelheiten der Apparatur müssen in meinen ausführlichen Arbeiten nachgelesen werden (z. B. Ergebnisse der Inneren Medizin und Kinderheilkunde Band 42 [1932]). Inzwischen hat ja Tiselius in zahlreichen wertvollen Arbeiten die Methode und Apparatur der Kataphorese auch für weiterreichende Zwecke ausgebaut und vervollkommnet, wovon wir uns ja auch gerade auf Grund seines gestrigen Vortrages überzeugen konnten.

Was die Kataphorese-Methode für unseren Zweck zu leisten vermag, möchte ich an zwei farbigen Diapositiven erläutern. Hier ist ein stark hämoglobinhaltiges Serum mit Naphtholgelb versetzt worden, und zwar in einer Konzentration, wo alles Naphtholgelb vom Serumeiweiß gebunden wurde. Sie sehen, wie aus dem gelbroten Serum anodenwärts eine rein naphtholgelb gefärbte Zone der Albumine voranwandert, der dann erst etwa mit dem Beginn der Globuline das langsamer anodenwärts wandernde Hämoglobin folgt. An der Kathode ist die Reihenfolge natürlich umgekehrt: die oberste Kathodenschicht ist rein rot (durch Abwanderung der gelbgefärbten Albumine). — In dem zweiten farbigen Diapositiv sehen Sie die Kataphorese eines Serums, dem einerseits eine quantitative gebundene Naphtholgelbmenge zugesetzt ist, anderseits aber noch das an sich kathodisch wandernde basische Nachtblau. Sie sehen, wie das Nachtblau von den anodisch wandernden Serumeiweißkörpern zur Anode abgeschleppt wird, so daß im anodischen Schenkel eine hellgrüne Serumeiweißzone entsteht, welche nur im allerobersten Teil der Albumine rein gelb ist. An der Kathode findet sich direkt unterhalb Null durch Abwanderung der gelbgefärbten Albumine eine rein blaue Globulinzone. Durch Probeentnahmen und genaue Schichtanalysen ließ sich zeigen, daß Naphtholgelb sowohl an der Anode wie an der Kathode ausschließlich an den bei Ammonsulfat-Halbsättigung in Lösung bleibenden Albuminteilchen haftet. — Bei diesen Kataphoresen ist hervorzuheben, daß eine ziemlich erhebliche Verdünnung der Eiweißkonzentrationen auf etwa $^1/_3$ an der Anode eintritt.

Als erster körpereigener Stoff wurde das Bilirubin untersucht, von dem ja schon Schulemann vor langen Jahren hervorgehoben hat, daß es sich in manchen physikalisch-chemischen Eigentümlichkeiten ähnlich den sauren Farbstoffen verhält. In Kataphoreseversuchen ließ sich nun zeigen, daß das Bilirubin fast in allen Fällen auch bei hochgradiger Bilirubinämie quantitativ an den Albuminen haftet. Nur bei ganz exzessiver Bilirubinämie oder bei schwerer Schädigung der Serumeiweißkörper (z. B. bei Sepsis mit Ikterus) findet sich ganz selten einmal anodisches Voranwandern freien Bilirubins. Sowohl das Bilirubin, welches die direkte Diazoreaktion gibt, als auch das Bilirubin, welches nur die indirekte Diazoreaktion gibt, bindet sich an die Albumine. Auch im Gelatineröhrchenversuch dringt das Bilirubin im Tempo der Albuminteilchen mit in die Gelatinegallerte ein. Diese Ergebnisse stimmen völlig überein mit früheren Ultrafiltrationsuntersuchungen von Forrai und Sivo. Neuerdings fanden auch Pedersen und Waldenström mit der Ultrazentrifuge Bindung des Bilirubins an die Albumine.

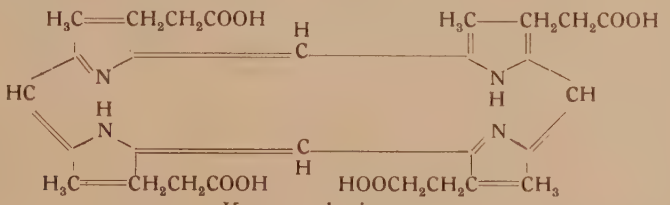
Eine ganz andere Bindungsform scheint bei der Harnsäure vorzuliegen. Kataphoresiert man z. B. das Serum eines Urämiepatienten, bei welchem der Harnsäurespiegel auf 12 mg Proz. erhöht ist, dann findet man stets an der Anode freie Harnsäure deutlich nachweisbar eiweißfrei voranwandern. An der Kathode dagegen ist praktisch sämtliche Harnsäure anodenwärts abgewandert und nicht mehr nachweisbar. An der anodischen Grenze der Albumine findet sich jedoch bemerkenswerterweise eine sehr erhebliche Konzentrationsstufe um etwa 100 Proz. Dieses möchte ich mit großer Wahrscheinlichkeit so deuten, daß eine ganz lockere Bindung der Harnsäure an die Albumine besteht, welche jedoch auf einem Gleichgewichtszustand zwischen freier

und gebundener Harnsäure beruht. Durch Abwandern der sämtlichen freien Harnsäure aus dem kathodischen Schenkel ist allmählich auch alle gebunden gewesene Harnsäure frei geworden und dann abgewandert. Im anodischen Teil der Albumine ist jedoch die teilweise Bindung der Harnsäure an die Albumine noch aufrecht erhalten, weil die vorüberwandernden freien Harnsäureteilchen den für die Bindung unerläßlichen Gleichgewichtszustand aufrecht erhielten. So ist es auch erklärlich, daß die oberste Schicht der Albumine in vielen Fällen doppelt so viel Harnsäure enthielten, wie die darüberliegende eiweißfreie Schicht der Seitenflüssigkeit.

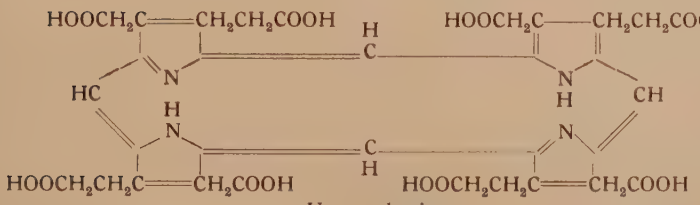
Traubenzucker, wie er im Blute ja in Konzentrationen von etwa 100 mg Proz. kreist, geht offenbar keinerlei Bindung mit Serumeiweiß ein; bei der Kataphorese wandern sowohl Albumine als auch Globuline zur Anode, ohne nennenswerte Mengen des Zuckers mitzunehmen; in der Gegend der Null-Linie bleibt der Traubenzucker einfach liegen.

Von den zahlreichen Stoffen, die von anderen Autoren und von mir auf Bindung an Bluteiweiß untersucht wurden, und über welche ich Ihnen nachher an Hand einer Tabelle einen Überblick geben möchte, möchte ich jetzt zunächst nur noch drei Stoffe erwähnen.

Zunächst die Porphyrine. Mein Mitarbeiter H. Gildemeister konnte zeigen, daß das Koproporphyrin, welches auch normalerweise im Organismus in kleinen Mengen aus abgebautem Blutfarbstoff entsteht, auch bei großen Konzentrationen Bindungen mit den Albuminen eingeht. Nur bei Zusatz exzessiver Mengen Koproporphyrins findet sich in vitro ein Überschuß frei zur Anode voranwandernden Koproporphyrins (ein Beweis, daß nicht etwa an sich zufällig unter den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen das Koproporphyrin die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit hat wie die Serumalbumine!). Ganz anders verhält sich nun das im Körper nur unter hoch pathologischen Verhältnissen vorkommende Uroporphyrin: es geht keinerlei Bindungen mit den Serumeiweißkörpern ein, sondern wandert im Kataphoreseversuch sehr schnell anodenwärts an den Serumeiweißkörpern vorbei ohne irgendwelche nachweisbaren Bindungen einzugehen. Dies ist um so bemerkenswerter, als Uroporphyrin und Koproporphyrin in ihrem chemischen Aufbau außerordentlich nah verwandt sind, wie beifolgende Strukturformeln zeigen mögen.



Koproporphyrin.



Uroporphyrin

Auch in ihrem optischen Flureszensverhalten zeigen sie ganz gleichartige Rotflureszenz. Der Gedanke liegt nahe, daß die schweren Krankheitserscheinungen bei Uroporphyrinbildung im Organismus zum Teil darauf beruhen, daß dieses Porphyrin keinerlei Bindungen mit Serumeiweiß während der Zirkulation im Blute eingeht und dadurch völlig systemlos im Körper ausgestreut wird. — Die Bindung des Koproporphyrins an die Serumalbumine arbeitet so exakt, daß man aus einem Gemisch von Uroporphyrin und Koproporphyrin (wie es z. B. im Urin von Porphyrinkranken vorkommt), das Uroporphyrin einfach dadurch abtrennen kann, daß man Serum zusetzt und das Gemisch kataphoresiert; die der anodischen Albumingrenze voranwandernde rotflureszierende Porphyrinzone enthält dann ausschließlich Uroporphyrin.

Tabelle I. Stoffe, welche auf Bindungen an die Serumeiweißkörper untersucht sind.
(Untersuchungen, welche nur mit Fällungsmethoden arbeiteten, sind nicht aufgeführt.)
Zeichenerklärung: K = Kataphorese; UF = Ultrafiltration; D = Dialyse; C = Compensationsdialyse; G = Diffusion in Gelatinegallerte; UZ = Ultrazentrifuge; E = Elektrodialyse; O = Oberflächenspannungsmessung; V = Vivodialyse.

Stoff	Gebunden an Albumine	Globulin	frei		
Wasser	+++	+	(++)+	Starling, Krogh, Schade; Lit. b. von Farkas	Abhängig vom hämodynamischen Druck
Bilirubin I (indir. Diazo R+)	+++	ø	ø	Blankenhorn (D); Forrai und Sivo (UF); Bennhold (G, K); Bendien und Snapper (U); Pedersen und Waldenström (UZ)	Abgehängt in Leber
Bilirubin II (dir. Diazo R+)	+++	ø	ø		Abgehängt in Leber, Niere, Elastin der Haut
Urobilin	++	ø	ø	Bennhold (K)	Abgehängt in Leber, Niere
Koproporphyrin	++	ø	ø	H. Gildemeister (K)	Abgehängt in Leber, Niere
Uroporphyrin	ø	ø	++	H. Gildemeister (K)	Abgehängt in Niere
Cholesterin	Spur ?	+	ø	Bennhold (K); Bendien und Snapper (UF); dagegen Mellander (K)	Abgehängt in Leber
Gallensaure Salze	++ (?)	?	ø	P. Lecomte du Nouy; Bennhold (K), allerdings nur als Abhängefaktor	Abgehängt in Leber, Niere
Harnsäure	+	ø	+	Bennhold (K); dagegen Gudzent (C) sowie Chabannier, Lebert und Lobo Onell (C)	Ausgeschieden durch Leber, Niere
Harnstoff	ø	ø	+++	Bennhold (K)	Ausscheidung: Niere
Aromatische Oxysäuren (Xanthoprotein-R.)	++	+	ø	Bennhold (K)	
Melanogen	++	ø	ø	Bennhold (K)	Abgehängt in der Niere
Traubenzucker	ø	ø	+++	Heß und McGuigan (V); Bennhold (K)	
Milchsäure	+ (?)	ø	++	Bennhold (K)	
Natrium	ø	ø	++	Michaelis und Kawai (Natriumamalgamelektrode)	
Kalium	ø	ø	++	Rona, Haurowitz und Petow	
Magnesium	Eiweißbindung	++	+++	Augsberger (UF); Bernhard und Beaver (E)	
Kalzium (komplexer Anteil)	+	?	++	Rona und Takahashi (C); Rona, Haurowitz und Petow (C); Klinke (U)	
Kalzium (ionisierter Anteil)	ø	ø	+++	Bendien und Snapper (U)	
Chlor	ø	ø	++		
Eisen	Eiweißbindung		?	Barkan (UF); Warburg und Krebs (Cysteinmethode)	
Silber	+	?	?	von Neergaard (potentiom. Titration)	
Kupfer	+	?	ø	Warburg und Krebs (Cysteinmethode); Guillement (U); Eisler, Rosdahl und Theorell (K)	
Follikelhormon	+ (?)	?	ø	Brunelli (U und Fällung der Globuline)	Abgehängt in der Niere
Melanophorenhormon	Eiweißbindung ?			Dietel (biologische Wirkungseinbuße nach Serumzusatz)	
Karotin	Spur	++	ø	Bennhold (K); Kjellin (K); Bendien und Snapper (U)	
Dehydroaskorbinsäure	Eiweißbindung ?			Gabbe (Fällung mit Kongorot)	Abgehängt in der Niere
Lactoflavin	ø	++	ø	Bennhold und Schubert (K)	
Faktor der Wassermann-Reaktion	ø	++	ø	Kylin (K)	
Faktor des Widal für Paratyphus und Bang	ø	++	ø	Kylin (K)	
Diphtherie- u. Tetanustoxine	ø	++	ø	Kylin (K)	
Saure Farbstoffe	++	ø	ø	U. Friedemann (UF); de Haan (UF); S. Rosenthal	

Einzelne basische Farbstoffe (z. B. Nachtblau)	++	+ (?)	∅ oder ∅	Bennhold (G und K)	
Pyramidon	Eiweißbindung			Samson und Götz (UF)	Abgehängt in der Niere
Atropin, Pilocarpin, Strychnin, Kokain	Eiweißbindung (?)		?	Storm van Leeuwen, Eerland, Beutner (D)	
Morphium	Eiweißbindung			Abe (Adsorptionsversuche)	
Chinin und Plasmochin	+	(+)	∅	Bennhold (K)	Abgehängt in der Niere
Bismutyltartrate	Eiweißbindung		∅ (?)	Giemsa, Weise, Sei (UF); Bauer und Strauß (D)	
Digitoxin	Eiweißbindung		?	Hoekstra (G), offenbar hauptsächlich an die Albumine gebunden	Abgehängt in Leber und Niere
Germanin	Eiweißbindung		?	Mayer, Zeiß, Giemsa und Halberkann (UF)	
Natrium salicylicum	+	∅	∅	Bennhold (K)	Abgehängt in Leber und Niere
Evipannatrium	++	Spur	∅	Bennhold (K)	
Medinal und Somnifen		∅	+	Bennhold (K), nur an die am schnellsten wandernden Albumine gebunden	Abgehängt in der Niere
Neosalvarsan	+	∅	∅	Bennhold (K)	Abgehängt im Retikuloendothel und in der Niere
Prontosil	+ ∅	∅ +	∅	Bennhold (K)	Abgehängt in der Niere
Thorotrast			∅	Bennhold (K)	Abgehängt in Leber, Niere, Retik. endoth., Plazenta (Maus)
Atebrin	++	∅	∅	Bennhold (K)	Erythrozyten und Organgewebe (Lunge usw.), vgl. Hecht

Von Interesse waren weiterhin die im Organismus ja nur in Spuren vorkommenden Vitamine. Mein Mitarbeiter R. Schubert ist damit beschäftigt, sie auf Bindungen an Serumeiweißkörpern zu untersuchen.

Bei dem Vitamin B_2, dem Lactoflavin, fand er im Kataphoreseversuch, daß es von einer Gruppe langsam wandernder Globuline gebunden wird. Das Lactoflavin wandert bei den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen zur Kathode, wird jedoch von den oben erwähnten, langsam wandernden Globulinen zur Anode abgeschleppt. Nur bei sehr hohen Lactoflavinzusätzen findet sich außerdem, sobald die Bindungsfähigkeit der Globuline überschritten ist, freies, zur Kathode abwanderndes Lactoflavin, welches ja durch seine gelbgrüne Fluoreszenz sehr gut nachweisbar ist. — Setzt man einem Serum gleichzeitig Koproporphyrin (oder noch bequemer das leicht erhältliche Hämatoporphyrin Nencki, welches als Photodyn von den Nordmarkwerken hergestellt wird) zu und außerdem Lactoflavin und unterwirft es der Kataphorese, dann sind im ultravioletten Licht die Albumine — wie im histologischen Präparat — gekennzeichnet durch die Rotfluoreszenz des Hämatoporphyrins und die Gruppe der langsam wandernden Globuline durch das gelbgrünfluoreszierende Lactoflavin. — Wie kompliziert die Bindungsverhältnisse an Serumeiweiß sein können, möge an folgendem Beispiel des Lactoflavins gezeigt werden: versetzt man ein Serum mit reichlich Lactoflavin und unterwirft es im großen Kataphoreseapparat dem elektrischen Feld, dann bekommt man, wie geschildert, eine anodisch wandernde Säule reiner Albumine, welche völlig frei sind von Lactoflavin; trotz reichlichen Lactoflavinangebotes (selbst bis zur Überlastung der Globuline) gehen die Albuminteilchen zunächst keinerlei Bindung mit dem Lactoflavin ein. Nehme ich nun jedoch diese durch Kataphorese isolierten Albumine durch vorsichtiges Abpipettieren heraus, versetze sie als isoliertes Albuminsol mit Lactoflavin und unterwerfe dieses Gemisch in einem kleineren Kataphoreseapparat erneut der Kataphorese, dann läßt sich jetzt — in Abwesenheit der Globuline — eine deutliche Bindungsfähigkeit der Albumine dem Lactoflavin gegenüber nachweisen. Dieser Befund von R. Schubert zeigt, wie kompliziert die Bindungsvorgänge im kompletten Blut anzusehen sind.

Betreffs des Vitamin B_1 konnte R. Schubert zeigen, daß es im Kataphoreseversuch (als Betabion forte dem Serum zugesetzt) zur Kathode wandert und keinerlei Bindung mit dem Serumeiweiß eingeht.

Dagegen konnte nachgewiesen werden, daß Thiochrom, das durch Oxydation von B_1 (Betabion forte) mittels Ferrizyankali in alkalischer Lösung gewonnen wurde, eine Bindung mit den Serumeiweißkörpern eingeht: Thiochrom, ein unter der Quarzlampe hellblau fluoreszierender Farbstoff, haftet an langsam wandernden Globulinen (Gruppe der Euglobuline), offenbar an etwa derselben Globulingruppe, die imstande ist, Laktoflavin zu binden. Es wäre denkbar, daß B_1 vielleicht auch zum Teil durch Einwirkung von Peroxydasen oxydiert wird und als Thiochrom sich dieser Globulingruppe als Vehikel bedient.

Das als wirksames Malaria-Heilmittel viel angewandte Atebrin zeigt im Kataphoreseversuch ausgesprochene Bindung an die Albumine. In Wasser gelöst hat es an sich kathodische Wanderung, wird jedoch in Serum gelöst von den Albuminen zur Anode abgeschleppt. Wichtig ist es nun, daß nach intravenöser Applikation auch großer Mengen von Atebrin im Tierversuch dieser Akridinfarbstoff außerordentlich schnell aus dem Plasma verschwindet. Wie G. Hecht feststellen konnte, geht er einerseits Bindungen mit den roten Blutkörperchen ein, wird aber auch anderseits von verschiedenartigem Organgewebe sehr schnell gebunden. Wir sehen an diesem Beispiele, wie vorsichtig man mit der Übertragung von Versuchsergebnissen, die in vitro gewonnen wurden, auf die Verhältnisse in vivo auch hier sein muß (s. Tab. I).

Die beigefügte Tabelle I gibt nun einen Überblick über die Stoffe, welche von anderen Autoren und von mir auf Bindungen an Serumeiweiß untersucht wurden. Im Rahmen dieses Vortrages ist es natürlich völlig unmöglich, die ganze Tabelle zu erläutern. Nur wenige Punkte mögen dabei hervorgehoben werden: das Evipannatrium geht, wie sich im Kataphoreseversuch zeigen läßt, Bindungen mit den Albuminen und in Spuren auch mit relativ schnell wandernden Globulinen ein. Die Bindung ist insofern von ausgesprochen praktischer Bedeutung, als damit bei intravenöser Injektion je nach dem Injektionstempo unter Umständen ein ganz verschiedenes Medikament bei den ersten Zirkulationsvorgängen das Gehirn erreicht: bei langsamer Injektion wird stets genug zirkulierendes Plasma vorhanden sein, um das injizierte Narkotikum quantitativ zu binden, so daß nur an Eiweiß gebundenes Evipan das Zentralnervensystem erreicht. Bei sehr schneller Injektion kann dies anders sein. Es ist vorstellbar, daß bei den ersten Zirkulationsvorgängen nicht genügend Plasma mit dem Evipan in Berührung kommt, um eine quantitative Bindung zu erzielen. Dann würde freies Evipan das Zentralnervensystem erreichen mit ganz anderen Resorptionsverhältnissen und eventuell auch anderen pharmakologischen Wirkungen. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß ein Teil der glücklicherweise ja sehr seltenen Unglücksfälle aus der ersten Zeit des Evipans so durch zu schnelle Injektion zu erklären sind. — Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Bindung des Evipans an die Bluteiweißkörper offenbar eine recht lockere ist; eine Evipankonzentration, welche im Kataphoreseversuch quantitative Bindung an Serumeiweiß zeigt, läßt bei der Ultrafiltration mit dem gleichen Serum freies Evipan durchtreten. Das gleiche kann man für die Bindung des Laktoflavins mit Serumeiweiß feststellen. Umgekehrt ergibt Kataphoreseversuch, Ultrafiltrationsversuch und Konzentrationsreihe über Gelatinegallerte beim Naphtholgelb etwa die gleichen Grenzkonzentrationen. Es sei nochmals an die sehr lockere Bindung der Harnsäure an Bluteiweiß erinnert. Wir sehen daraus, wie verschieden fest und offenbar ganz verschieden beschaffen die Bindungen sind, die wir mit dem Kataphoreseapparat an Bluteiweiß aufdecken können.

Zu der in der Tabelle aufgeführten Dehydroaskorbinsäure, welche Gabbe — allerdings in Fällungsversuchen — feststellte, sei noch nachgetragen, daß mein Mitarbeiter R. Schubert neuerdings zeigen konnte, daß auch das einfache Vitamin C im Kataphoreseversuch Bindung an die Albumine aufweist. Ebenso konnte Schubert in Kataphoreseversuchen zeigen, daß das Pyramidon an einer Fraktion langsam wandernder Globuline haftet.

Wenn wir diese zahlreichen Bindungen an ganz verschiedene Eiweißkörper des Blutplasmas betrachten, von denen jeder den haftenden Stoff wiederum mit ganz verschiedener Festigkeit binden kann, und wenn wir weiterhin daran denken, wie sehr sich das Bluteiweißbild bei den verschiedenen Krankheiten ändern kann, dann müssen wir doch wohl zu der Vorstellung gelangen, daß dieses System verschiedenartiger Bindungen an verschiedene Bluteiweißkörper eine wichtige Funktion im Organismus darstellt. Seit einer Reihe von Jahren habe ich mich auf Grund dieser Beobachtungen dafür eingesetzt, den Bluteiweißkörpern eine Art Vehikelfunktion im tierischen Organismus zuzuerkennen.

Am Beispiele des Thorotast möge dies erläutert werden. Dieses positiv geladene, an sich zur Kathode wandernde Thoriumoxydsol wird von den Globulinen gebunden und im Kataphoreseversuch zur Anode abgeschleppt. Nach Injektion in die Blutadern von Tieren wird es, wie man sich

durch Röntgenbilder überzeugen kann, selektiv in Milz, Leber, Nieren und, wie der Gynäkologe Ehrhardt zeigen konnte, bei trächtigen weißen Mäusen in der Plazenta abgelagert. Durch Vermittlung der Globulinvehikel findet also gewissermaßen ein gezielter Transport in die Organe des retikuloendothelialen Apparates statt.

Rechtfertigt nun die Herbeiführung solcher „gezielter Transporte" die Ausbildung solch differenzierten Transportorganes, wie es die Bluteiweißkörper ja dann darstellen müßten? Bei Betrachtung der allgemeinen Kreislaufverhältnisse ist dies unbedingt zu bejahen. Seitdem Harvey die kreisförmige Schließung der Blutbewegung im Organismus entdeckte, sind sämtliche Blutgefäße und Kapillaren gewissermaßen zu „Einbahnstraßen" erklärt worden. Direkte Transporte von Organ zu Organ sind unmöglich geworden. Am Beispiel des außerhalb der Leber entstehenden Bilirubins sei dies erläutert: in einem, z. B. durch einen Schlag gegen das Schienbein entstandenen Bluterguß wandelt sich der ausgetretene Blutfarbstoff in das gelbgrüne Bilirubin um; diese dort entstandenen Bilirubinteilchen sollen nun den Weg zur Leber finden, welche das ihnen zugewiesene Depot und Ausscheidungsorgan ist. Mit dem Blutstrom gelangt dieses Bilirubinteilchen in die Blutadern, in die Hohlvene, in die rechte Vorkammer, in die rechte Herzkammer und von dort in die Lunge. Bei der starken Gewebsaffinität des Bilirubins, wie wir sie in der Färbeschale feststellen können, müßte das Bilirubinteilchen bei jeder Kapillarpassage dort haften bleiben und könnte niemals die Leber erreichen. Hinzu käme noch, daß auch das Bilirubinteilchen, welches zufällig beim Verlassen der linken Kammer direkt in Richtung der Leber geschwemmt würde, diese dennoch nicht erreichen könnte, weil das Kapillargebiet des Darms ja vor die Pfortader geschaltet ist, welche ja die normale Zufuhrstrecke zur Leber darstellt. — Dadurch, daß nun aber das Bilirubin Bindungen mit den Albuminen eingeht, passiert es ungefährdet alle Kapillargebiete, durch welche der Blutstrom es treibt, bis es einmal zur Leber gelangt, wo dann ein spezifischer Abhängemechanismus (wahrscheinlich durch die gallensauren Salze) besteht.— Aus diesem Beispiele möge ersehen werden, wie durch das Einfügen eines solchen Vehikelmechanismus (genau wie der Sauerstofftransport durch die roten Blutkörperchen geschieht) gezielte Transporte im Organismus zu den Stellen des Bedarfs möglich werden. Welch unendliches Labyrinth das Kapillargebiet darstellt, mag daraus ersehen werden, daß Krogh berechnet hat, daß die Muskelkapillaren eines Menschen aneinander gereiht eine Strecke von 100000 km ergeben würden, d. h. $2^1/_2$mal Erdumfang!! Ohne eine Apparatur, welche gezielte Transporte ermöglicht, könnte nicht jede einzelne an diesem Kapillargebiet liegende Zelle sowohl was Zu-, als auch was Abtransport betrifft, zu ihrem Rechte kommen.

An einem Beispiel möchte ich Ihnen nun noch zeigen, wie verschieden die Wege sind, auf denen saure Farbstoffe etwa gleicher Dispersität die Kapillaren verlassen, wenn der eine von ihnen an Albumine gebunden ist und der andere frei zirkuliert. Pfaff und Herold injizierten einem Kaninchen eine Mischspritze von dem blaufluoreszierenden, keine Eiweißbindung eingehenden Aeskulin und dem grünfluoreszierenden, an die Albumine gebundenen Le 71. Dann konnte man unter dem Fluoreszenzmikroskop am Mesenterium dieses Tieres beobachten, daß das freie Aeskulin fast ausschließlich an den Gabelungsstellen der kleinen Haargefäße austrat, während das eiweißgebundene Le 71 die Kapillarwand zunächst überhaupt nicht passierte und dann bei fortschreitender Entzündung die kleinsten Blutgefäße gleichmäßig einscheidete, also auf ganz anderen Wegen aus den Kapillaren austrat, wie das freie, an sich gleich disperse Aeskulin.

Aus diesen kurzen Darlegungen mag hervorgehen, wie wichtig die Bluteiweißkörper für den Transport und die organisierte Verteilung im Organismus sind. Viele der zu transportierenden Stoffe werden durch verschiedenartige Bindungen an verschiedenartige Bluteiweißkörper gewissermaßen in eine Transportstruktur eingeordnet, aus der sie nur an bestimmten Orten und von bestimmten Organen herausgelöst werden können. Das Blut ist damit bis zu einem gewissen Grade ein äquivalenter Gegenspieler des mikroskopisch-strukturierten fixen Gewebes jenseits der Kapillarwand; oder anders ausgedrückt: Das Blut ist die flüssige Transportform des Gewebes im tierischen Organismus.

Eine Frage steht nun nach diesen Untersuchungen im Brennpunkt des Interesses: Wie groß ist die Reichweite der Serumeiweißteilchen als Vehikel? Bringen sie ihre Last nur bis an die Zellen des Ausscheidungsorgans heran, oder geleiten die Serumeiweißvehikel ihre Lasten bis in die Zelle selbst hinein? — Oder anders ausgedrückt: Kann der Abhängemechanismus auch intrazellulär lokalisiert sein? — Mit dieser letzten Möglichkeit, die vielen bisher fast dogmatisch festgelegten Anschauungen widerspricht, ist durchaus zu rechnen. Einerseits läßt sich ein

Abhängemechanismus im Kapillargebiet, also in der freien Blutbahn, schwer vorstellen, der nicht auch irgendwie als humoraler Faktor mit dem Blutstrom in die Zirkulation überginge und dadurch die Bindungsverhältnisse im ganzen Organismus illusorisch machen würde. Ferner weisen besonders die sehr interessanten Arbeiten von N. von Jancso auf einen Importmechanismus von Eiweißstoffen gegenüber kolloiden Goldteilchen in Durchströmungsversuchen in der überlebenden Rattenleber hin: die Goldteilchen konnten in die Zellen nur eindringen, wenn Eiweiß zur Durchströmungsflüssigkeit zugesetzt wurde: aus eiweißfreier Lösung hefteten sich die Goldteilchen nur an die äußeren Grenzflächen der Zellen an. — Also Vorgänge, die sehr an das erinnern, was wir in vitro vorhin als „embatischen Effekt" im Gelatineröhrchen kennenlernten. Schon früher hatten Hertz an Opalina ranarum, de Haan an Hefezellen und Schulten am Tubulusepithel der Froschniere sowie Höber und Titajew an der Froschleber ähnliche Beobachtungen machen können. Kedrowski glaubt auch, daß das Innere der Retikulumzellen ständig den Serumalbuminen zugänglich ist, auch wenn die Albuminteilchen keine Importlast (Trypablauteilchen) haben. Auch Volkonsky nimmt kontinuierliche Durchströmung des Retikuloendothels mit Serumkolloiden an; er spricht auf Grund meiner Gelatinegallerteversuche direkt von einer „hypothèse du rôle embatique des substances vectrices". Auch Pfuhl vertritt ähnliche Anschauungen betreffs der Durchlässigkeit der Zellmembran für Serumkolloide unter bestimmten Umständen und an bestimmten Orten.

So gibt es mancherlei Hinweise dafür, daß die Vehikelfunktion der Serumeiweißkörper erst im Inneren der Zellen ihr Ende findet, vielleicht auch bei Abtransportvorgängen schon im Inneren der Zelle ihren Anfang nimmt. Weitere Beweise müssen jedoch erst erbracht werden.

Literatur.

H. Bennhold, Verh. Dtsch. Ges. inn. Med. **42** (Wiesbaden 1930); Kolloid-Z. **42** (1927); Erg. inn. Med. **42**, 273 (1932).
Med. Kolloidlehre, herausgegeben von Lichtwitz, Liesegang und Spiro (Dresden 1932/33).
Die Eiweißkörper des Blutplasmas, herausgegeben von Bennhold, Kylin und Rucznyak (Dresden und Leipzig 1938).
H. Bennhold und R. Schubert, Verh. Dtsch. Ges. inn. Med. **50** (Berlin 1938).
K. Ehrhardt, Zbl. Gynäk. **1932**, 847.
E. Forrai und R. Sivo, Biochem. Z. **189**, 162 (1927).
H. Gildemeister, Z. exper. Med. **102**, 58 (1937).
J. de Haan, Pflügers Arch. **201** (1923).
W. Hertz, Pflügers Arch. **196**, 446.
R. Hoeber, und A. Titajew, Pflügers Arch. **223**, 180 (1930).
Kedrowsky, Z. Zellforschg **12**, 600, 666 (1931); **13**, 1 (1931); **17**, 547, 587 (1933).
A. Krogh, Anatomie und Physiologie der Kapillaren (Berlin 1929).
Pedersen und Waldenstroem, Z. physiol. Chem. **245**, 152 (1937).
W. Pfaff und W. Herold, Grundlagen einer neuen Therapieforschung der Tuberkulose (Leipzig 1937).
W. Pfuhl, Z. Zellforschg **13**, 783 (1931); **20**, 309 (1933); Virchows Arch. **295**, 616 (1935).
W. Schulemann, Biochem. Z. **80**, 11 (1917); Kolloid-Z. **20** (1927).
H. Schulten, Pflügers Arch. **208**, 1 (1925).
H. Theorell, Biochem. Z. **223**, 1 (1930).

Diskussionsbemerkungen:

Tiselius (Upsala): Die Untersuchung der Entbindung von den Stoffen, die von den Serumeiweißkörpern transportiert werden, wäre von besonderem Interesse. Im Zusammenhang damit möchte ich darauf hinweisen, daß Stenhagen und T. Teorell zeigen konnten, daß Bilirubin aus seiner Verbindung mit Serumalbumin durch Nukleinsäure verdrängt werden kann (E. Stenhagen und T. Teorell, Nature **141**, 415, 1938). Weitere solche Beispiele wären auch für die präparative Ausnutzung der Elektrophorese von besonderem Wert.

Aschoff (Freiburg): Mich hat besonders die Frage des Tempos der Einspritzung sehr interessiert. Ich habe nach Injektionen bei schneller Injektion manche Tiere verloren. Von seiten der Kolloidchemiker bin ich aber auch auf die Tatsache hingewiesen worden, daß die Temperaturgrade, bei welchen der Farbstoff hergestellt wird, eine große Rolle spielen.

Hoffmann (Bonn): Weist hinsichtlich der von L. Aschoff aufgeworfenen Frage einer Art tödlicher Schokwirkung schneller intravenöser Injektion auf die Erfahrungen bei Salvarsaneinspritzung hin; bei langsamer Injektion werden größere Dosen (0,6 g und mehr Natrium- oder Neosalvarsan) auch zweimal in der Woche gut vertragen (Bonner maximales Kursystem, das frischere Syphilis in wenigen Wochen bis Monaten dauernd heilt). Hin- und Herziehen von Blut während der Einspritzung ist bei empfindlichen Menschen oft besonders nützlich.

Bezüglich des vom Vortragenden über Salizylsäure Gesagten macht er auf eine von ihm beschriebene, von H. Fischer und seinem Schüler H. Libowitzky bestätigte Reaktion bei Hämoglobinurie und Lichtschrumpfhaut (Hydroa vacciniformis) in einem sehr schweren Krankheitsfall aufmerksam (Klin. Wschr. **1936**, 1553). Bei vorsichtiger Unterschichtung beginnt nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit, manchmal erst nach 1 Stunde und mehr, eine langsam fortschreitende Rotfärbung der Harnsäule, die im Lauf von Tagen zunimmt. Eine allgemeine Kachexie mit Leberschädigung war in diesem wohl sehr seltenen Krankheitsfall vorhanden, ferner Abscheidung von Kalkplatten innerhalb der Haut, besonders an Wangen und Hals, und zwar in Narben, die infolge der Überempfindlichkeit gegen ultraviolettes Licht entstanden waren und z. T. chirurgisch entfernt werden mußten (über 5-M-Stück groß).

Schulemann (Bonn): Die Verträglichkeit injizierter Lösungen von Substanzen, insbesondere semikolloiden Charakters, ist weitgehend abhängig von der „Vorgeschichte" der Lösung (Zubereitungsweise, Alter usw.). Auf Einzelheiten wird hingewiesen, mit besonderer Berücksichtigung der Frage von Aschoff bez. Lithiumkarmin.

Zu den Ausführungen Bennholds betreffend Einfluß der Injektionsgeschwindigkeit auf die Giftwirkung wird auf die Notwendigkeit aufmerksam gemacht, die Körperzelle auch bezüglich ihrer aktiven Stoffwechseltätigkeit zu betrachten, durch die die Giftwirkung von Stoffen gleichfalls stark variiert wird.

Bennhold (Hamburg) Schlußwort: Zu Herrn Tiselius: Als einzigen humoralen Abhängefaktor habe ich bisher gallensaure Salze finden können; Zusatz von gallensauren Salzen zu Serum, dem Bilirubin oder saure Farbstoffe beigemischt sind, bewirkt im Kataphoreseversuch Abhängung des Farbstoffes und Vorauswandern freien Farbstoffes vor der Eiweißsäule. — Als Abhängefaktor können sonst noch funktionieren: Drucksteigerung (vergleiche Wassertransport im Gewebe), Ultrafiltration, ferner auch noch Adsorption durch Tierkohle (Gottlieb und Ludwig, Ehrstroem). — Die Mitteilung von Herrn Tiselius betreffs Abhängewirkung von Nukleinsäure (nach Stenhagen und Teorell) ist gerade auch durch die biologischen Perspektiven besonders interessant.

Zu Herrn Aschoff: Die schlechte Verträglichkeit von schnell injiziertem Lithionkarmin im Tierversuch kann evtl. auch durch die dabei entstehende unvollständige Bindung bedingt sein; andere Faktoren (veränderte Dispersität, Ausflockung) könnten aber ähnliche Wirkungen hervorrufen.

Zu Herrn Hoffmann: Auch für das Salvarsan gilt zweifellos die Vorstellung, daß langsame intravenöse Injektion als wesentlich harmloser aufzufassen ist als forcierte, schnelle Injektion der gleichen Salvarsandosis.

Blutgerinnnng als kolloidchemisches Problem.

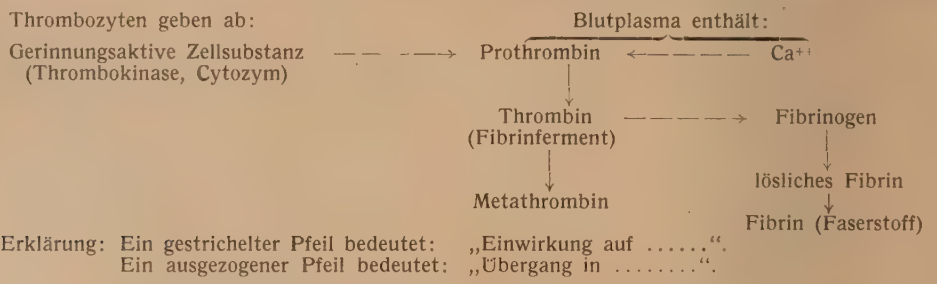
Von Edgar Wöhlisch (Würzburg). (Eingegangen am 2. Oktober 1938)

Gegen die Gefahr der Verblutung ist der menschliche und tierische Körper durch eine sehr eigenartige Funktion des Blutes, die sog. Blutgerinnung, weitgehend geschützt. Sie äußert sich darin, daß das Blut wenige Minuten nach seinem Austritt aus den Blutgefäßen aus dem flüssigen in einen gallertig-festen Zustand übergeht. Das als Blutkuchen bezeichnete Gerinnsel überzieht die Wunde und führt zu einer Verklebung der durch die Verletzung eröffneten kleineren Blutbahnen. Ohne diesen Selbstschutz müßte jede blutende Verletzung schließlich zum Verblutungstode führen, während in Wirklichkeit auch sehr beträchtliche Blutungen meist nach kürzerer oder längerer Zeit spontan zum Stillstand kommen, so daß im allgemeinen nur Blutungen aus Arterien oder größeren Venen eine künstliche Blutstillung erfordern. Es leuchtet ohne weiteres ein, daß einer der erfolgreichsten Zweige der Medizin, die Chirurgie, ohne den Selbstschutz des Organismus durch die Blutgerinnung überhaupt undenkbar wäre.

Die Segnungen normaler Funktionen werden meist am besten durch den Vergleich mit Zuständen gestörter Funktion offenbar, so auch auf dem Gebiete der Blutgerinnung: dem bekannten schweren Krankheitsbilde der Hämophilie (Bluterkrankheit) liegt eine hochgradige funktionelle Minderwertigkeit des Blutgerinnungsmechanismus zugrunde. Während beim Normalen die ersten Anzeichen der Gerinnung schon etwa 5 Minuten nach Austritt des Blutes zu erkennen sind, ist dies beim Bluter erst etwa nach einer halben Stunde oder noch später der Fall. So kommt es, daß bei diesen Kranken schon geringfügige Verletzungen, z. B. ein Schnitt in den Finger oder eine Zahnextraktion, zum Verblutungstode führen können, falls nicht rechtzeitig sachgemäße ärztliche Hilfe kommt. Dem großen und interessanten Gebiete der Pathologie der Blutgerinnung wird ein anderer Vortrag des heutigen Tages gewidmet sein.

Die Kenntnis der wichtigsten Grundlagen der Physiologie der Blutgerinnung ist vor allem dem Dorpater Physiologen Alexander Schmidt, dem eigentlichen Schöpfer des ganzen Gebietes, ferner dem schwedischen physiologischen Chemiker Olof Hammarsten zu danken. Ein großes Verdienst kommt Franz Hofmeister zu, der durch seine Schüler Morawitz, Fuld und Spiro sehr wichtige Untersuchungen ausführen ließ. Aus diesen älteren Arbeiten ergibt sich jene Auffassung des gerinnungsphysiologischen Geschehens, die ich kurz als die „klassische Theorie der Blutgerinnung" bezeichnen und an Hand des nachstehenden Schemas kurz erläutern möchte. Vorausgreifend bemerke ich dabei, daß dieses Schema m. E. die wichtigsten Tatsachen des ganzen Gebietes im wesentlichen richtig zusammenfaßt.

Es handelt sich bei der Blutgerinnung um den Übergang eines im Blutplasma gelösten globulinartigen Eiweißstoffes, des Fibrinogens, aus dem flüssigen in den festen Zustand. Da der festgewordene Eiweißkörper fädigen Charakter aufweist, wird er als Fibrin oder Faserstoff



bezeichnet. Die Umwandlung des Fibrinogens in Fibrin soll auf fermentativem Wege, nämlich durch das von A. Schmidt entdeckte Thrombin oder Fibrinferment zustande kommen. Da auf unserm Gebiete vielfach Tatsächliches und Hypothetisches nicht genügend auseinander gehalten werden, weise ich darauf hin, daß die Existenz des Thrombins und seine gerinnungsauslösende Funktion Tatsachen sind, während seine Auffassung als Ferment einstweilen noch als eine, allerdings gut begründete, Hypothese anzusprechen ist. Das Thrombin kommt im Blute, solange sich dieses innerhalb des Gefäßsystems befindet, im aktiven Zustande nicht vor. Es wird erst nach dem Austritt des Blutes aus den Gefäßen durch Einwirkung zweier Aktivatoren auf eine unwirksame Vorstufe des Thrombins, das Prothrombin, gebildet. Die Aktivatoren sind ein von den bei der Berührung des Blutes mit Fremdkörpern zerfallenden Blutplättchen oder Thrombozyten abgegebener Stoff, die sog. Thrombokinase, die nach Howell einen Kephalin-Eiweißkomplex vorstellt, und die im Plasma stets vorhandenen Ionen des Kalziums. Recht zweckmäßig ist es, die zur Entstehung des Thrombins aus seiner Vorstufe führenden Vorgänge kurz als die I. Phase, die Umwandlung des Fibrinogens in Fibrin durch das Thrombin als die II. Phase der Blutgerinnung zu bezeichnen.

Das bei der Gerinnung entstandene Fibrinnetz schließt nun die zelligen Elemente des Blutes, insbesondere die Erythrozyten, ein und bildet mit diesen zusammen den Blutkuchen. Dieser besitzt die Fähigkeit der Retraktion: er zieht sich zusammen und preßt dabei eine gelbe Flüssigkeit, das Blutserum, aus, die sich von der Flüssigkeit des nicht geronnenen Blutes, dem Plasma, durch das Fehlen des Fibrinogens, ferner durch einen Mindergehalt oder völliges Fehlen des Prothrombins und durch die Anwesenheit aktiven Thrombins unterscheidet. Um Ihnen einen ungefähren Begriff von der Kompliziertheit des gerinnungs-physiologischen Geschehens zu geben, erwähne ich noch, daß das Thrombin des Serums allmählich spontan in eine unwirksame Modifikation, das sog. Metathrombin, übergeht, und daß schließlich das Fibringerinnsel, vermutlich durch die Wirkung eines besonderen proteolytischen Fermentes, des Fibrinolysins, wieder aufgelöst wird. Endlich spielen in diesem Geschehen mit Sicherheit noch Hemmungskörper, wie z. B. ein Antithrombin und das von dem amerikanischen Physiologen Howell entdeckte Heparin eine wichtige Rolle. Sie sind in unserm Schema aus Gründen der Übersichtlichkeit und auch weil sie sich einstweilen schwer in ein derartiges Funktionsschema einordnen lassen, fortgelassen worden. Nach der klassischen Theorie bleibt das Blut also innerhalb des Gefäßsystems vor allem deshalb flüssig, weil hier die Blutplättchen nicht zerfallen und daher ihre Thrombokinase nicht abgeben.

Während nun die Entwicklung der klassischen Blutgerinnungslehre in der Hauptsache von rein chemischen Gedankengängen beherrscht wurde, beginnt etwa um die Jahrhundertwende das Eindringen physikalisch-chemischer, insbesondere kolloidchemischer Vorstellungen in die Biologie und Medizin im allgemeinen, in die Blutgerinnungslehre im besonderen sich bemerkbar zu machen. Es kommt den Forschern zum Bewußtsein, daß die Reaktionsteilnehmer an dem komplizierten Geschehen des Gerinnungsablaufes mit Ausnahme der Ca-Ionen sämtlich kolloider Natur sind. Man bemerkt, daß das Studium des Gerinnungsvorganges zur Anwendung der kolloidchemischen Begriffe und Methoden geradezu herausfordert wie kaum ein zweites Problem der Physiologie. Ist doch das Blut ein kompliziertes disperses System mit Wasser als Dispersionsmittel: gleichzeitig Suspension, Emulsion, kolloide Lösung und echte Lösung. Und besteht doch die Blutgerinnung letzten Endes kolloidchemisch gesprochen in nichts anderem als in dem Übergang eines Proteinsols in den Gelzustand.

Allerdings verfiel man in jener Periode zu-

nächst fast allgemein in den Fehler einer starken Unterschätzung der Schwierigkeiten des Problems. Fast alle Forscher, die sich auf unserm Gebiete der kolloidchemischen Arbeitsweise bedienten, gingen sozusagen aufs Ganze: sie wollten nicht mehr und nicht weniger, als eine restlose Reduktion des Blutgerinnungsgeschehens auf die dem Kolloidchemiker jener Zeit geläufigen Größen durchführen. Dazu bedurfte es vor allem einer Eliminierung der Begriffe der Spezifität und der Fermentwirkung. So ist denn allen diesen neueren Gerinnungstheorien und -hypothesen, die damals wie Pilze aus dem Boden schossen, so sehr sie sich auch in den Einzelheiten voneinander unterscheiden, eins gemeinsam, nämlich die Auffassung, daß die Blutgerinnung nicht auf die Wirkung eines spezifischen Fermentes, sondern auf einfache unspezifische kolloidchemische Reaktionen zurückzuführen sei. Diese Meinung setzte sich immer mehr durch und wurde schließlich auch von einigen der besten Kenner des Gebietes, so z. B. von Morawitz und Howell geteilt. So hatte die alte Fermentlehre A. Schmidts vor etwa 15 bis 20 Jahren kaum noch Anhänger, dagegen eine große Anzahl sehr streitbarer Gegner.

Nur andeutungsweise sei hier auf die verschiedenen Möglichkeiten hingewiesen, die zur Deutung des Gerinnungsmechanismus herangezogen wurden: es sind dies vor allem die Erscheinung der gegenseitigen Fällung mehrerer Kolloide (z. B. Iscovesco, Nolf), die Beziehungen der Kolloide zu Elektrolyten, namentlich zu Säuren und Alkalien (z. B. Hekma, de Waele, Stuber) und zu stabilisierenden Faktoren (z. B. Herzfeld und Klinger). Jedoch nicht nur die fermentative Natur der Fibrinogenumwandlung, auch die wichtigsten von den älteren Forschern entdeckten gerinnungsphysiologischen Tatsachen wurden in der ersten Phase der kolloidchemischen Ära mehrfach bestritten. So sollte z. B. die Gerinnung des Fibrinogens kein irreversibler, sondern ein reversibler Vorgang sein (Iscovesco, Hekma, Stuber), und sogar die anscheinend so sicher bewiesene Bedeutung des ionisierten Kalziums für den Gerinnungsvorgang wurde verschiedentlich geleugnet (Vines, Stuber). Das hier kurz angedeutete spekulative Stadium der kolloidchemischen Erforschung des Gerinnungsvorganges kann heute im wesentlichen als beendigt angesehen werden. Ihm folgte als gesunde Reaktion ein solches der vorurteilslosen experimentellen und kritischen Überprüfung der Grundlagen des gesamten Gebietes, und diese ergab bisher in allen Fällen die Unhaltbarkeit der neueren Hypothesen einerseits, eine vielfach geradezu glänzende Bestätigung der in der klassischen Gerinnungslehre zusammengefaßten Tatsachen und Vorstellungen anderseits. So findet denn in jüngster Zeit auch die alte Fermentlehre A. Schmidts wieder wachsende Anerkennung.

Nichts wäre indes falscher, als aus dieser Entwicklung etwa auf eine Bedeutungslosigkeit der Kolloidchemie für das Problem der Blutgerinnung schließen zu wollen. Ganz im Gegenteil: die fermentchemische und die kolloidchemische Betrachtungsweise schließen einander auf diesem Gebiete selbstverständlich nicht aus, wie man dies vielfach fälschlich angenommen hat, vielmehr hat das Blutgerinnungsproblem meiner Überzeugung nach eine fermentchemische und eine sehr wichtige und interessante kolloidchemische Seite.

Wenn ich nun über einige Ergebnisse der kolloidchemischen Erforschung der Blutgerinnung berichte, so werde ich mich dabei auf die II. Phase der Gerinnung, also die Frage der Umwandlung des Fibrinogens durch das Thrombin beschränken. Die Frage der Thrombinentstehung, also die I. Phase der Gerinnung, ist noch zu sehr in Dunkel gehüllt.

Ich beginne mit einer Besprechung der Eigenschaften des Substrates der Blutgerinnung, des Fibrinogens und seines Umwandlungsproduktes, des Fibrins. Das Fibrin besteht, wie bereits erwähnt, im feuchten Zustande aus ein wenig elastischen Eiweißfäden. Verfolgt man den Vorgang der Blutgerinnung im Mikroskop oder besser im Ultramikroskop, so beobachtet man die Entstehung langer feiner Nädelchen, die immer größer werden und sich schließlich zu Fäden und netzartigen Gebilden zusammenlagern. Der Vorgang hat große Ähnlichkeit mit einer Kristallisation und ist schon früh, erstmalig von Schimmelbusch 1885, sodann z. B. von Stübel (1), als eine solche angesprochen worden. Tatsächlich ist es Katz und de Rooy (2) neuerdings gelungen, auf röntgenspektroskopischem Wege an einem durch starke Spannung orientierten Bündel von Fibrinfäden den Nachweis eines Faserdiagramms mit Kristallinterferenzen zu führen und dadurch die kristalline Natur des Fibrinmizells zu beweisen. Es wurde damit die früher von Diesselhorst und Freundlich (3) vertretene Auffassung widerlegt, das Fibrin sei ein „anisotroper, amorph-fester Stoff". In jüngster Zeit konnte v. Dungern (4) auf polarisationsoptischem Wege an gezogenen Fibrinfäden Doppelbrechung nachweisen. Sie ist positiv in bezug auf die Länge. Die nähere

Untersuchung der Doppelbrechung erfolgte nach dem bekannten Ambronn'schen Durchtränkungsverfahren in Flüssigkeitsgemischen von steigendem Brechungsindex. Es sollte dabei entschieden werden, ob es sich beim Fibrinfaden um reine Formdoppelbrechung, entstanden durch regelmäßige Anordnung einfachbrechender Mizellen in einem andern einfach brechenden Mittel im Sinne eines Wienerschen Mischkörpers, oder um reine Eigendoppelbrechung der Mizellen oder endlich um ein Nebeneinander von Form- und Eigendoppelbrechung handelt. Die Versuche ergaben das Vorliegen der letztgenannten Möglichkeit. v. Dungern kommt zu dem Ergebnis, daß sich die Fasern des Fibrinnetzes durch Zusammenlagerung parallel der Fadenlänge angeordneter stäbchenförmiger Mizellen aufbauen, während jedes einzelne Mizell wiederum sich aus längsparallel geordneten, langen Valenzketten zusammensetze.

Sehr wichtig ist im Hinblick auf die Bildung des Fibrins die Frage nach der Form der in Lösung befindlichen Fibrinogenteilchen: haben wir es hier von vornherein mit Fadenmolekülen zu tun, gehört das Fibrinogen also zu den Fibrillarkolloiden, oder entsteht die fadenförmige Gestalt, die für die Bildung der Fibrinnetze so wichtig ist, erst bei der Umwandlung des Fibrinogens zu Fibrin? Leider kann diese Frage nicht durch direkte ultramikroskopische Beobachtung entschieden werden, wie bei einigen anorganischen Solen (z. B. beim V_2O_5-Sol), da die Teilchen des Fibrinogens ebensowenig wie die anderer Eiweißkörper im Ultramikroskop sichtbar gemacht werden können. Wir sind daher auf indirekte Methoden angewiesen, deren Aussagen bisher — wie ich im voraus bemerken möchte — für die Richtigkeit der Annahme einer länglichen Gestalt des gelösten Fibrinogenteilchens sprechen. Eine weitere wichtige Frage war die, ob Beziehungen der Teilchengestalt des Fibrinogens zu seiner Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Thrombin bestehen. Sie müßte sich prüfen lassen, wenn es gelänge, die Teilchengestalt durch gewisse Eingriffe willkürlich zu verändern. Vor allem erschien hier eine Behandlung mit Harnstoff aussichtsreich, der nach Burk und Greenberg (5), Huang und Wu (6) sowie Weber und Stöver (7) in konzentrierter Lösung imstande ist, die Teilchen mancher Eiweißkörper stark zu verkleinern. Größere Teilchengewichte werden dabei meist auf das Gewicht von etwa 34500 herabgesetzt. Endlich interessierte in dieser Hinsicht auch die Einwirkung lipoidlösender Stoffe auf das Fibrinogen, da nach Rumpf (8) ein Plasma durch Extraktion der Lipoide die Fähigkeit verlieren soll, mit frischem Serum, d. h. mit Thrombin, zu gerinnen, und Bancroft und Rutzler (9) den merkwürdigen Befund mitgeteilt hatten, daß bei Eiereiweiß nach Ätherextraktion die Denaturierbarkeit durch Alkohol und Hitze schwindet.

Für eine längliche Gestalt der Fibrinogenteilchen spricht vielleicht bis zu einem gewissen Grade bereits die bei Fibrinogenlösungen sehr ausgesprochene Fähigkeit des Fadenziehens, oder wie man dies heute bezeichnet, der Spinnbarkeit. Diese ist in neuerer Zeit von Jochims (10) am Eierklar, von Erbring (11) auch an zahlreichen andern Solen untersucht worden. Es handelt sich hier wohl um eine recht komplexe Erscheinung, die auf das Vorhandensein von Strukturen in der Lösung hindeuten und besonders bei Systemen mit stäbchenförmigen Teilchen auftreten soll. Wir fanden nun, daß Harnstoff in höheren Konzentrationen die Spinnbarkeit des Fibrinogens völlig aufhebt, und daß eine Vorbehandlung des Fibrinogens durch Extraktion mit Äther den gleichen Erfolg haben kann [Wöhlisch und Kiesgen (12)]. Beide Eingriffe heben die Gerinnbarkeit mit Thrombin völlig auf.

Als verläßlichstes Verfahren zur Ermittlung der Gestalt gelöster Teilchen gilt zur Zeit die Prüfung der Lösungen auf Strömungsdoppelbrechung (St.D.B.) und auf Viskositätsanomalien. Beim Fibrinogen wurde die Erscheinung der Strömungsdoppelbrechung gleichzeitig von Boehm und Signer (13) und von Wöhlisch und Clamann (14) nachgewiesen, und daraus der Schluß auf Präformierung der Fadengestalt des Fibrinogenteilchens gezogen. Neuerdings fanden wir (Mitarbeiter Dierkesmann), daß der teilchenverkleinernde Harnstoff in der Lage ist, die St.D.B. zum Schwinden zu bringen (Fig. 1). Den gleichen Effekt hat Harnstoff nach v. Muralt und Edsall (15) auch bei Lösungen des Muskeleiweißkörpers Myosin. Nur ist die Erscheinung beim Fibrinogen bei Temperaturen unter etwa 30° C, bei denen Harnstoff keine nennenswerte Denaturierung des Fibrinogens bewirkt [Diebold und Jühling (16)] reversibel, beim Myosin nach v. Muralt und Edsall dagegen irreversibel.

Die Sonderstellung des Fibrinogens unter den Plasmaproteinen kommt auch im viskosimetrischen Verhalten zum Ausdruck. Die spezifische Viskositätserhöhung, definiert als die auf 1 g % Eiweißgehalt bezogene Erhöhung der Viskosität gegenüber dem Wasserwert, ist nach Hartl und Starlinger (17) beim Fibrinogen

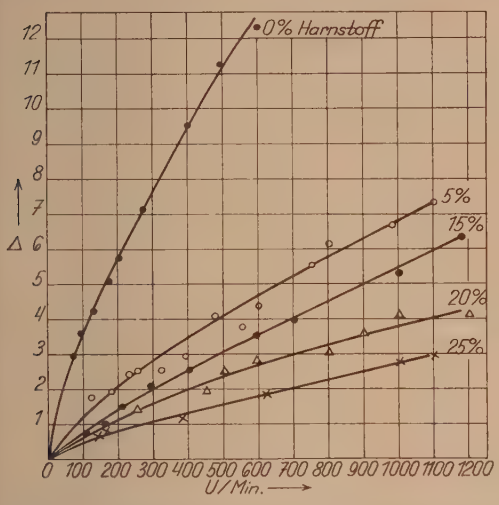


Fig. 1. Strömungsdoppelbrechung △ von Fibrinogenlösungen verschiedenen Harnstoffgehaltes als Funktion der in Umdrehungen pro Minute gemessenen Tourenzahl.

(0,250) größer als bei Serumglobulin (0,160) und Serumalbumin (0,109).

Wie nach den Ergebnissen der St.D.B.-Messungen zu erwarten war, findet sich beim Fibrinogen auch eine sehr ausgesprochene Viskositätsanomalie bei der Untersuchung im Ostwald'schen Kapillarviskosimeter [Wöhlisch und Kiesgen (12)]. Harnstoffzusatz setzt die Anomalität stark herab, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, und würde sie bei Anwendung noch

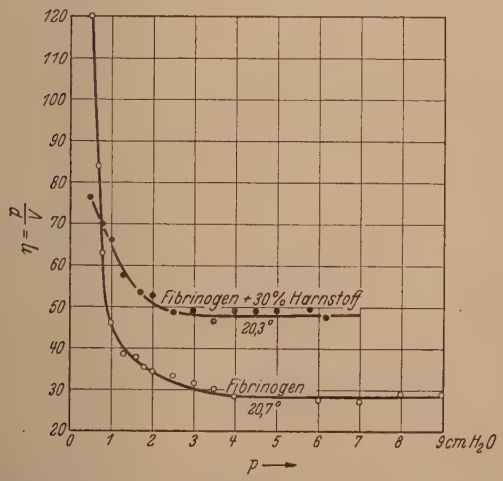


Fig. 2. Relative Viskosität η als Funktion des Druckes p bei einer harnstoffreien und einer mit 30 Proz. Harnstoff versetzten Fibrinogenlösung [Wöhlisch und Kiesgen (12)].

höherer Konzentrationen wahrscheinlich völlig beseitigen. Auch ätherextrahierte Fibrinogenlösungen lassen im Gegensatz zu nativen Lösungen ein völlig normales viskosimetrisches Verhalten erkennen (Fig. 3).

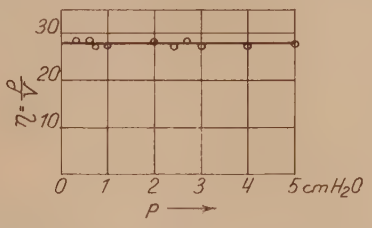


Fig. 3. Relative Viskosität η als Funktion des Druckes p einer durch Extraktion mit Äther vorbehandelten Fibrinogenlösung, Wöhlisch u. Kiesgen (12).

Mit den Erscheinungen der Spinnbarkeit, der St.D.B. und der Viskositätsanomalie wird meist noch eine weitere Eigenschaft gewisser kolloider Lösungen in Zusammenhang gebracht: es ist dies das elastische, insbesondere das scherelastische Verhalten. Es kann z. B. so geprüft werden, daß man ein an einer vertikalen, möglichst reibungslos gelagerten Achse befestigtes Flügelrädchen oder Scheibchen in die Flüssigkeit tauchen läßt und sodann dem Flüssigkeitsbehälter [Verfahren von Heß (18)] oder der Achse [Verfahren von Wöhlisch und Jühling (19)] einen kleinen Drehimpuls erteilt. Ist die Flüssigkeit nicht elastisch, so wird die Bewegung des Rädchens aperiodisch ausklingen, weist sie dagegen scherelastische Eigenschaften auf, so wird der Ruhezustand der Achse erst nach einer mehr oder minder stark gedämpften Schwingungsbewegung um die neue Ruhelage erreicht. Scherelastische Eigenschaften sind z. B. bei Blut und bei Stärkelösungen [Heß (18)], ferner bei Solen des Benzopurpurins, Baumwollgelbs, des Vanadinpentoxyds und anderen [Schrifttum bei Freundlich (20)] nachgewiesen worden. Die elastischen Kräfte sind mehrfach als die eigentliche Ursache der Viskositätsanomalie angesehen worden. Soviel bisher bekannt, scheinen elastische Eigenschaften bei Lösungen niemals ohne Viskositätsanomalien vorzukommen, dagegen brauchen bei Solen mit Viskositätsanomalien nicht immer elastische Eigenschaften vorhanden, oder richtiger vielleicht: mit den bisher benützten Methoden nachweisbar zu sein. Mit einer selbstentwickelten recht empfindlichen Anordnung, bei der ein in die Lösung tauchendes Flügelrädchen oder Scheibchen auf magnetischem Wege einen kurzen Drehimpuls erhält, wobei die Bewegungen des Systems photographisch registriert werden,

haben wir das Verhalten von Fibrinogenlösungen untersucht. Zu unserer Überraschung zeigten diese in der Tiefe keine sicheren elastischen Eigenschaften, mit denen wir wegen der Leichtigkeit, mit der sich beim Fibrinogen stark elastische Fäden ziehen lassen und mit der die Lösungen elastische Gele zu bilden imstande sind, eigentlich mit Sicherheit gerechnet hatten. Sehr kräftige elastische Effekte lassen sich dagegen registrieren, sobald das Scheibchen des Elastometers die Oberfläche der Fibrinogenlösungen berührt. Daß bei spinnbaren Solen nur die Oberfläche scherelastische Eigenschaften zeigt, ist durchaus keine Selbstverständlichkeit, wie der Fall des spinnbaren Benzopurpurinsols beweist, das sowohl in der Tiefe wie in der Oberfläche elastische Eigenschaften aufweist. Fig. 4 diene als Beleg für das oberflächenelastische Verhalten des Fibrinogens [Wöhlisch und Jühling (19)]. Der erste, horizontale Kurvenabschnitt entspricht der Ausgangslage, der anschließende steile Ausschlag nach unten der dem System durch den Magneten erteilten Ablenkung. Dieser folgen in Abb. 4a einige sehr deutliche elastische Schwingungen, endlich weicht die neue Ruhelage nur wenig von der Ausgangslage ab. Sehr interessant ist nun, daß sich die Oberflächenelastizität ebenso wie die Spinnbarkeit, die St.D.B. und die Viskositätsanomalie des Fibrinogens durch Harnstoff beseitigen läßt, wie aus Fig. 4b deutlich zu ersehen ist. Die neue Ruhelage des Drehsystems ist bei dieser mit 30 Proz. Harnstoff versetzten Fibrinogenlösung weit von der Ausgangslage entfernt, und die der neuen Ruhelage vorausgehenden kleinen Schwingungen sind nicht stärker, als wir sie bei dem als Kontrolle dienenden Wasser finden. Wie ich bereits erwähnte, sind zur Deutung der Viskositätsanomalien von Solen meist die scherelastischen Kräfte, und zwar die in der Tiefe der Lösungen nachweisbare Elastizität, herangezogen worden. Diese Deutung scheint beim Fibrinogen zu versagen. Da aber der Gedanke, daß überhaupt elastische Eigenschaften die Ursache für das anomale Fließen der Sole im viskosimetrischen Versuch abgeben, etwas überaus Bestechendes und Einleuchtendes hat, und man ihn deshalb nicht so leicht fallen lassen sollte, scheint mir die Annahme diskutabel, daß es sich beim Fibrinogen um eine verhältnismäßig dicke elastische Oberflächenschicht handelt, welche das Lumen einer Viskosimeterkapillare auszufüllen imstande ist, so daß diese von einem elastischen Flüssigkeitsfaden erfüllt wäre, der nur anomal fließen kann. Mit der experimentellen Prüfung dieser Arbeitshypothese sind wir zur Zeit beschäftigt.

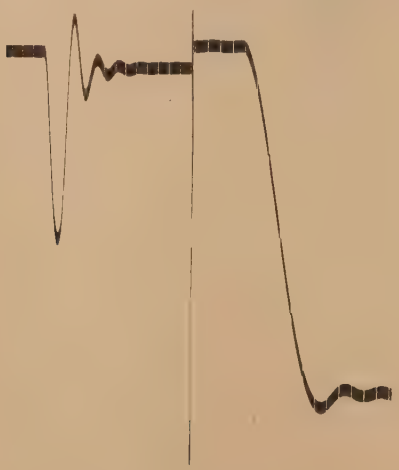


Fig. 4. Scherelastisches Verhalten der Oberfläche einer 1,48proz. Lösung von Pferdefibrinogen. a: ohne Harnstoff; b: mit 30 Proz. Harnstoff [Wöhlisch und Jühling (19)].

Ganz kurz sei hier endlich noch auf die Ergebnisse einer weiteren Untersuchung mit einer optischen Methode eingegangen, von der wir verwertbare Aussagen über die Teilchenform der Fibrinogenmoleküle in Lösung erhofft hatten, die aber in dieser Hinsicht eine Enttäuschung bereitete. Nach einer Theorie von Gans (21) sollte sich der auf unendlich starke Verdünnung bezogene Depolarisationsgrad des Tyndall-Lichtes, der als der Quotient

$$\Theta_0 = \frac{I_n}{I_p},$$

aus dem nichtpolarisierten und dem polarisierten Lichtanteil definiert ist, um so größer sein, je mehr die Teilchengestalt von der Kugelform abweicht. Lange (22) hatte mit dieser Methode bei hydrophoben Solen sehr ermutigende Ergebnisse erhalten, und bei dem Fibrillarkolloid Myosin des Muskels wollten v. Muralt und Edsall (15) eine Übereinstimmung zwischen den Aussagen der Depolarisationsmessungen und denen der St.D.B.-Messung erhalten haben. Krishnamurti (23) hatte in Donnan's Institut aus Depolarisationsmessungen bei der Gelatinierung der Gelatine Schlußfolgerungen auf Formveränderungen der Teilchen, Ettisch, Sachsse und Lange (24) hatten an alkalischen Albumin- und Globulinlösungen Schlüsse auf Änderungen des Volumens und der Form der Teilchen gezogen. Wir wandten die Methode bei Lösungen verschiedener Eiweißkörper an mit dem enttäuschenden Ergebnis, daß

sich Fibrinogen, Myosin und Ovoglobulin, die man als Fibrillarkolloide ansprechen muß, hinsichtlich ihres Depolarisationsgrades gar nicht oder nicht mit Sicherheit von den gewöhnlichen Eiweißkörpern unterscheiden. Tabelle I bringt

Tabelle I.

Nr.	Substanz	Θ_0	St.D.B.
1	Ovalbumin	0,025	—
2	Kasein	0,030	—
3	Serumglobulin	0,031	—
4	Fibrinogen	0,031	+
5	Myosin	0,039	+
6	Ovoglobulin	0,045	+
7	As_2O_3	0,000	—
8	Mastix	0,009	—
9	Al_2O_3	0,036	?
10	Fe_2O_3	0,039	+
11	V_2O_5	0,11—0,15	++

eine Zusammenstellung der Θ_0-Werte von Wöhlisch und Belonoschkin (25) (Nr. 1—6) mit denjenigen von Lange (Nr. 7—12). Die zweite Spalte enthält Angaben darüber, ob bei dem betreffenden Sol St.D.B. nachweisbar ist oder nicht. Wir glaubten anfänglich, die Widersprüche zwischen den Aussagen der St.D.B. und der Viskositätsprüfungen einerseits, der Depolarisationsmessungen anderseits darauf zurückführen zu müssen, daß die beiden erstgenannten Methoden am strömenden, die letztere dagegen am ruhenden Sol arbeitet. Weitere Untersuchungen führten uns [Wöhlisch und Krapf (26), Wöhlisch und Neugschwender (27), Wöhlisch (28)] und ebenso Lotmar (29) zu dem Ergebnis, daß die Methode der Depolarisationsmessungen zum mindesten bei den Lösungen hydrophiler Kolloide — nach Lotmar allgemeiner bei Lösungen mit dielektrischen Teilchen — zur Feststellung der Teilchengestalt nicht geeignet ist.

Ich erwähnte oben bereits die eigenartigen Veränderungen, welche Fibrinogenlösungen durch Ausschüttelung mit Äther erfahren können: das Schwinden der Spinnbarkeit und der Viskositätsanomalie. Da diese letztere unseres Wissens wohl stets mit der Erscheinung der St.D.B. vergesellschaftet ist, dürfen wir für die äthervorbehandelten Lösungen auch ein Fehlen dieser optischen Eigenschaft erwarten. Wir haben das Fibrinogen also offenbar in den mit Äther ausgeschüttelten Lösungen nicht mehr im nativen, fibrillarkolloiden, sondern im gewöhnlichen korpuskularkolloiden Zustande vor uns. Den gleichen Effekt hat nach den Prüfungen der Spinnbarkeit, der St.D.B. und der Viskosität auch die Einwirkung des Harnstoffs in höheren Konzentrationen. Es ist nun eine, wie mir scheint, wichtige Feststellung, daß die Beseitigung des fibrillarkolloiden Zustandes durch die beiden vollständig voneinander verschiedenen Methoden die gleiche Veränderung der Reaktionsfähigkeit des Fibrinogens zur Folge hat: sowohl das mit Äther ausgeschüttelte wie auch das mit Harnstoff in hoher Konzentration versetzte, nicht mehr fibrillarkolloide Fibrinogen vermag durch Thrombin nicht mehr zur Gerinnung gebracht werden. Im Falle des Harnstoffs, der ja zu den löslichkeitssteigernden Substanzen, den sogen. Hydrotropika gehört, könnte man denken, daß die Gerinnungsfähigkeit in Gegenwart des Harnstoffs einfach darauf beruht, daß das durch Thrombin aus dem Fibrinogen gebildete Fibrin durch den Harnstoff in Lösung gehalten wird. Wir konnten jedoch mit Sicherheit nachweisen [Diebold und Jühling (16)], daß sehr hohe Harnstoffkonzentrationen nicht nur die Ausflockung etwa gebildeten Fibrins, sondern überhaupt die Bildung des Fibrins bzw. seiner löslichen Vorstufe vollständig verhindern. Man muß also nach unsern Ergebnissen unbedingt den Eindruck gewinnen, daß die charakteristische Reaktionsfähigkeit des Fibrinogens gegenüber dem Thrombin an die Erhaltung des fibrillarkolloiden Zustandes gebunden ist.

Nicht weniger wichtig ist die weitere Feststellung, daß parallel mit der Aufhebung des fibrillarkolloiden Zustandes durch Ätherausschüttelung und durch Harnstoffzusatz einerseits, mit der Aufhebung der Thrombinempfindlichkeit andererseits sich beim Fibrinogen eine weitgehende Unempfindlichkeit gegen unspezifische denaturierende Einwirkungen ausbildet. Das native Fibrinogen ist ja unter allen Eiweißkörpern des tierischen Körpers — abgesehen vielleicht von dem Muskeleiweißkörper Myosin, der ebenfalls ein Fibrillarkolloid vorstellt — der am leichtesten denaturierbare: dies äußert sich schon in der Lage seines Koagulationspunktes, der bei 54° C gelegen ist, ferner in der hohen Empfindlichkeit gegen Alkohol, Salzentzug, die Berührung mit gewissen Membranen und dergleichen. Ja auch die spontane Denaturierung verläuft beim Fibrinogen zweifellos viel schneller als bei den meisten andern Eiweißkörpern. Wir fanden nun bei Fibrinogenlösungen, die durch Ätherausschüttelung unempfindlich gegen Thrombin gemacht worden waren, eine sehr bemerkenswerte Stabilisierung gegenüber der denaturierenden Wirkung des Alkohols und der Wärme, welch letztere sich in einer Erhöhung des Koagulationspunktes um etwa 3—4° C äußert [Wöhlisch und Kiesgen

(12)]. Ganz ähnlich, vielleicht noch ausgesprochener, ist die denaturationserschwerende Wirkung hoher Harnstoffkonzentrationen. Wir begegnen hier zum ersten Male der Frage nach den Beziehungen der Thrombinumwandlung des Fibrinogens zu den Denaturierungsvorgängen. Wir werden später noch ausführlicher hierauf zu sprechen kommen, da die Annahme einer nahen Verwandtschaft der beiden Erscheinungen sich bei vielen Untersuchungen als fruchtbare Arbeitshypothese erwiesen hat.

In diesem Zusammenhange sei noch eine Feststellung von Theorell (30) erwähnt, die für die Lehre von der Blutgerinnung noch nicht ausgewertet worden ist. Theorell konnte in sehr sorgfältigen Untersuchungen nachweisen, daß von den Eiweißkörpern des Blutplasmas das Euglobulin und Fibrinogen Cholesterin in gebundener Form enthalten, welches durch Ätherausschüttelung — und zwar am vollständigsten bei p_H 5,5—6,0 — entfernt werden kann. Wie mir scheint, ist die Vermutung naheliegend, daß das Fibrinogen gerade die charakteristischen Eigenschaften, die es als Fibrillarkolloid ausweisen und zum spezifischen Substrat des Thrombins machen, erst durch die Verbindung mit dem Lipoid erhält. Daß die Eiweißkörper sich normalerweise in Verbindung mit Lipoiden vorfinden, ist auch schon von Sörensen (31) betont worden. Theorell vermutet, daß die Entfernung des Cholesterins aus dem Fibrinogen deshalb bei p_H 6,0 besonders leicht gelingt, weil dieser Wert dem isoelektrischen Punkt des Fibrinogens entspräche.

Über die Frage nach der Lage des isoelektrischen Punktes (I.P.) des Fibrinogens und der damit in Zusammenhang stehenden Größen liegen bereits zahlreiche Untersuchungen vor. Leider ist gerade auf diesem theoretisch wichtigen Gebiete die Zahl der Widersprüche sehr groß, so daß aus dem vorliegenden Material nur mit Vorsicht Schlußfolgerungen gezogen werden dürfen. Die Widersprüche beruhen sicherlich zum großen Teil auf Verschiedenheiten der Methodik, z. T. wohl auch auf solchen des Ausgangsmaterials. Heute wissen wir, daß man beim Fibrinogen nicht mit beliebiger Methode den I.P. bestimmen kann. Bekanntlich ging die ältere Lehre vom I.P. von der Vorstellung eines idealen Ampholyten aus. Bei einem solchen sollte die Wasserstoffionenkonzentration, bei welcher der Ampholyt wegen Fehlens einer freien elektrischen Ladung keine kataphoretische Wanderung aufweist – es ist dies der eigentliche I.P. –, zusammenfallen mit:

1. der Wasserstoffionenkonzentration, bei welcher der Ampholyt weder H-Ionen noch OH-Ionen abdissoziiert, bei welcher demzufolge die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung unabhängig von der Konzentration des Ampholyten ist: es ist dies die isoionische Reaktion,

2. der Wasserstoffionenkonzentration des Stabilitätsminimums oder Flockungsmaximums des Ampholyten.

Abweichungen vom Verhalten des idealen Ampholyten wurden bei Eiweißkörpern zuerst in ungepufferten Lösungen starker Säuren in Form eines Auseinanderfallens des eigentlichen I.P. und des Flockungsmaximums bekannt [Pauli (32)], während in gepufferten Lösungen eine befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie festgestellt worden war. Auch beim Fibrinogen hatte man anfangs eine derartige Übereinstimmung stillschweigend vorausgesetzt und daher die mit verschiedenen Methoden — Kataphorese, elektrometrische Titration, Flokkungsversuche — erhaltenen Befunde unterschiedslos auf den „I.P." bezogen. In dieser Hinsicht sind die noch zu besprechenden Angaben von Wöhlisch und Schloss (33) sowie von Mainzer (34) über die Abweichungen des Fibrinogens vom Verhalten des idealen Ampholyten von Wichtigkeit.

Als vollkommen sicher muß heute angesehen werden, daß das durch Kochsalzfällung nach Hammarsten aus Blutplasma dargestellte Fibrinogen stets mindestens ein im sauren Gebiet gelegenes Flockungsmaximum erkennen läßt [Funk (35), Wöhlisch (36), Howell (37), Quagliariello (38), Wöhlisch und Schloss (33), Hartl und Starlinger (17), Farkas und Groák (39), Fay und Hendrix (40), Mainzer (34), Klinke und Ballowitz (41)]. Dieses Hauptflockungsmaximum, wie wir es im Gegensatz zu dem sogleich zu erwähnenden zweiten Maximum nennen wollen, variiert mit dem Kochsalzgehalt der Lösung, und zwar wird es durch Erhöhung der NaCl-Konzentration zu kleineren p_H-Werten verschoben [Fig. 5 nach Wöhlisch (36)], genau so, wie dies nach Michaelis und Rona (42) beim denaturierten Albumin der Fall ist. Bei physiologischem Salzgehalt (etwa 0,85—1,0 Proz. NaCl) liegt es bei p_H 4,4 [Howell (37), Wöhlisch und Schloss (33), Mainzer (34)]. Wöhlisch und Schloss fanden bei elektrometrischer Titration mit Essigsäure, daß das Fibrinogen auch in seinem Flockungsmaximum H^+-Ionen zu binden vermag, daß also, in der heutigen Ausdrucksweise, isoionischer Punkt und Flokkungsmaximum des Fibrinogens nicht zu-

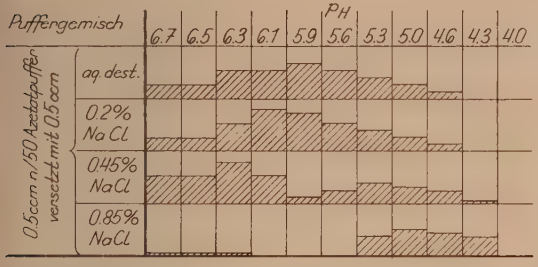


Fig. 5. Trübung bzw. Flockung von Menschenfibrinogen in Azetatpufferreihen verschiedenen NaCl-Gehaltes. Darstellung nach Wöhlisch (36).

sammenfallen. Es ist dies der erste Hinweis darauf, daß das Fibrinogen ein vom idealen Ampholyten abweichendes Verhalten aufweist (Fig. 6).

Bisweilen findet sich nun in derartigen, durch Kochsalzfällung gewonnenen Fibrinogenlösungen bei Untersuchung in Azetatpuffern noch ein zweites, nach dem Neutralen zu gelegenes Flockungsmaximum. Es wurde erstmalig von Wöhlisch (36), sodann von Farkas und Groák (39) beschrieben. Die letztgenannten Autoren erhielten dieses zweite Maximum ausnahmslos (13 Fälle) bei Menschenfibrinogen in Azetatpuffer,

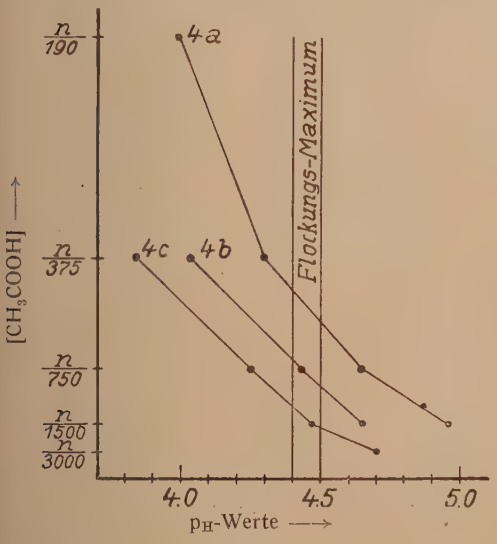


Fig. 6. Der Versuch zeigt, daß beim Fibrinogen die zur Erreichung des bei p_H 4,4—4,5 gelegenen Flokkungsmaximums notwendige Essigsäurekonzentration mit dem Fibrinogengehalt der Lösung ansteigt, da das Fibrinogen auch im Flockungsmaximum H^+-Ionen zu binden vermag. Die Fibrinogenkonzentrationen in den Versuchen 4a, 4b und 4c verhalten sich wie 3:2:1 [Wöhlisch und Schloss (33)].

jedoch nicht in Zitrat-Phosphatpuffer. Auch das zweite Maximum kann nach Wöhlisch durch Variation des Kochsalzgehaltes verschoben werden, wobei auffallenderweise der Sinn der Verschiebung entgegengesetzt ist, wie beim Hauptmaximum (Fig. 5). Infolgedessen können bei niedriger Kochsalzkonzentration beide Maxima zusammenfallen. Die Intensität des zweiten Maximums nimmt mit steigender Kochsalzkonzentration mehr und mehr ab, um schließlich vollständig zu verschwinden. Dieses Verhalten macht es verständlich, daß das zweite Maximum bisher nicht immer aufgefunden wurde. Durch Temperaturerhöhung kann das zweite Maximum vollständig zum Verschwinden gebracht werden, während das Hauptmaximum dabei eine Verstärkung erfährt [Fig. 7 nach Wöhlisch (36)].

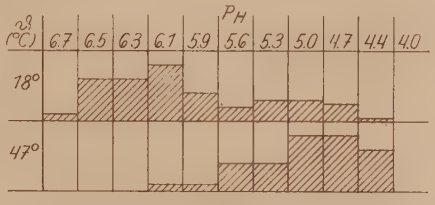


Fig. 7. Einfluß der Temperatur ϑ auf die beiden Trübungs- bzw. Flockungsmaxima einer Lösung von Menschenfibrinogen in Azetatpuffern. Darstellung nach Wöhlisch (36).

In den Versuchen von Farkas und Groák lag das zweite Maximum bei p_H 5,6—5,8. Wöhlisch führte das Auftreten des zweiten Maximums darauf zurück, daß in den betreffenden Lösungen neben dem eigentlichen Fibrinogen, dem das bei etwa p_H 4,7 gelegene Hauptmaximum zukommt, noch ein, anscheinend durch spontane Denaturierung entstandenes lösliches Umwandlungsprodukt des Fibrinogens [Profibrin der Terminologie von Apitz (43, 44)] vorhanden sei. Doch muß auch die Möglichkeit erwogen werden, daß es sich um ein durch die im Kreislauf wohl stets vorhandenen oder durch die bei der Blutentnahme gebildeten Thrombinspuren entstandenes Profibrin handelt. Für eine dieser Möglichkeiten spricht, daß sich das zweite Maximum bisweilen beim Aufbewahren solcher Lösungen ausbildet, die im frischen Zustande nur das Hauptmaximum aufweisen. Künstlich konnte Wöhlisch (36) (Fig. 8) ein ganz ähnliches zweites Maximum bei p_H 6,4 durch unvollständige, nicht bis zur Koagulation sondern nur bis zur Trübung führende thermische Vordenaturierung einer Fibrinogenlösung erzeugen. Farkas und Groák haben den Beweis dafür, daß in den Fibrinogenlösungen mit zwei

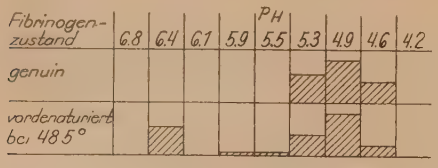


Fig. 8. Einfluß einer unvollständigen thermischen Vordenaturierung auf die Trübung bzw. Flockung von Menschenfibrinogen in Azetatpuffern. Darstellung nach Wöhlisch (36).

Flockungsmaxima zwei verschiedene Eiweißkörper vorhanden sind, dadurch erbracht, daß sie diese beiden Fällungen isoliert zur Wiederauflösung brachten: jede der so erhaltenen Lösungen liefert dann nur eins der beiden Maxima. Die Autoren vermuten ebenfalls, daß einer der beiden Eiweißkörper, die beide durch Thrombin zur Gerinnung gebracht werden können, aus dem andern hervorgegangen ist. Der Körper mit dem zweiten Maximum ist nach ihren Bestimmungen stets in wesentlich kleinerer Menge vorhanden, als der das Hauptmaximum liefernde Körper. Ein genaueres Studium der nach dem Verfahren von Farkas und Groák isolierten Eiweißkörper bezüglich ihrer Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen, ihres wirklichen durch Kataphorese bestimmten I.P., ihrer Fällbarkeit und ihrer gegenseitigen Umwandlung erscheint besonders aussichtsreich. Auch für das Problem der Blutkörperchensenkung, bei dem ja die Stabilitätsverhältnisse des Fibrinogens eine ausschlaggebende Rolle spielen, dürfte sich eine nähere Kenntnis dieser Dinge als wertvoll erweisen. Wichtig erscheinen in diesem Zusammenhange endlich die Anschauungen, die sich Barrat (45) auf Grund ultramikroskopischer Studien vom Vorgang der Blutgerinnung gebildet hat. Nach seiner Meinung besteht das Fibrinogen aus zwei verschiedenen Phasen verschiedenen Lösungszustandes und verschiedener Konzentration, die im Gleichgewicht miteinander stehen sollen.

Ein Vergleich des Flockungsmaximums des Fibrinogens mit dem Quellungsminimum des Fibrins ist von Wöhlisch (36) zur Entscheidung der Frage herangezogen worden, ob Fibrinogen und Fibrin chemisch verschiedene Stoffe oder ein und denselben Stoff in verschiedenen Zuständen — das Fibrinogen im gelösten, das Fibrin im wasserärmeren, ausgeflockten Zustande — vorstellen. Die Auffassung, daß Fibrinogen und Fibrin chemisch identisch sind und die Gerinnung somit einen reversiblen Vorgang vorstelle, ist gerade in neuerer Zeit von Vertretern der rein kolloidchemischen, nichtfermentativen Deutung der Blutgerinnung, insbesondere von Hekma (46) geäußert worden. Wir können die Lehre von der Reversibilität der Gerinnung und der chemischen Identität des Fibrinogens und Fibrins heute mit Sicherheit ablehnen. Abgesehen davon, daß es niemals gelungen ist, Fibrin in echtes Fibrinogen zurückzuverwandeln [Barkan und Gaspar (47)], spricht auch der Vergleich des Hauptflockungsoptimums des Fibrinogens mit dem Quellungsminimum des Fibrins unter sonst gleichen Bedingungen für die Verschiedenheit der beiden Körper. In einer Azetatpufferreihe mit einem bestimmten Kochsalzgehalt erhält man eine Quellungskurve des Fibrins mit einem Minimum bei etwa p_H 6,2, wie aus Fig. 9 zu ersehen ist. In

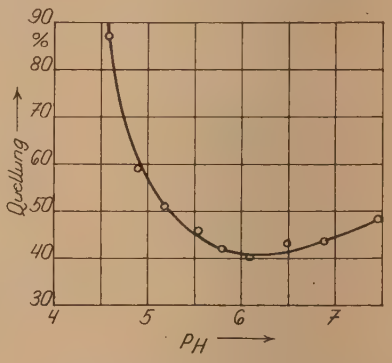


Fig. 9. Quellung getrockneten Menschenfibrins in Azetatpuffern nach Wöhlisch (36).

genau der gleichen Pufferreihe mit dem gleichen Kochsalzgehalt und bei der gleichen Temperatur liegt das Flockungsmaximum der Fibrinogenlösung, aus der das zu dem Quellungsversuch verwendete Fibrin hergestellt worden war, bei p_H 4,9. Klinke und Ballowitz (41) haben diese Versuche an Lösungen von Fibrinogen und von Fibrin in verdünntem Alkali mit nephelometrischer Methodik nachgeprüft und gelangten zu den gleichen Ergebnissen, so daß man bereits auf Grund der Quellungs- bzw. Fällungsbedingungen das Fibrinogen und Fibrin für zwei verschiedene chemische Individuen erklären muß. Wichtig ist, daß sich auch das durch unvollständige Hitzedenaturation aus dem Fibrinogen gebildete Profibrin, wie bereits erwähnt (vgl. Fig. 8), von dem Fibrinogen in dem gleichen Sinne unterscheidet wie das Fibrin. Dies legte bereits die Möglichkeit einer Verwandtschaft von echtem Fibrin (Thrombinfibrin) und Hitzefibrin nahe, ein Gedanke, der erstmalig bereits von Hammarsten (48) ausgesprochen, aber nicht weiter verfolgt worden ist. Klinke und Ballowitz, die in ihrer Nachprüfung der Untersuchungen von Wöhlisch diese Frage mit exakter

nephelometrischer Methodik angingen, kamen sogar zu dem Ergebnis, daß Lösungen von Thrombinfibrin und von Hitzefibrin ihre Trübungsmaxima bei dem gleichen p_H-Wert (p_H 5,23—5,66) aufweisen. Einen weiteren Befund, der einerseits die Nichtidentität von Fibrinogen und Fibrin beweist, anderseits für eine nahe Verwandtschaft von Thrombinfibrin und Hitzefibrin spricht, konnten kürzlich meine Mitarbeiter Diebold und Jühling (16) erheben: Hopkins sieht in dem Auftreten von freien Sulfhydrilgruppen, zu deren Nachweis er die Nitroprussidreaktion verwendet, ein allgemeines Kennzeichen der Denaturierungsvorgänge. Diese Reaktion fällt nun nach Diebold und Jühling sowohl beim Hitzefibrin wie auch beim Thrombinfibrin positiv aus, man vermißt sie dagegen bei dem reversibel durch Kochsalz ausgeflockten Fibrinogen. Wie sich das im zweiten Flockungsmaximum des Fibrinogens ausgefallene Material hierbei verhält, bedarf noch der Untersuchung. Es kann jedenfalls heute nicht mehr der geringste Zweifel darüber bestehen, daß das bei der Gerinnung entstehende Fibrin dem durch Hitzeeinwirkung entstandenen denaturierten Fibrinogen (Hitzefibrin) viel näher steht als dem genuinen Fibrinogen. Gegen eine völlige Identität des Thrombinfibrins und des Hitzefibrins spricht u. a. jedoch der von Klinke und Ballowitz erhobene Befund, daß Hitzefibrin eine beträchtlich größere Löslichkeit aufweist als Thrombinfibrin. In offenbarer Analogie zu den vorstehend besprochenen Befunden am Thrombin- und Hitzefibrin steht die Angabe von Fay und Hendrix (40), daß auch durch Denaturierung mit Salzsäure das Fällungsoptimum des Fibrinogens von p_H 4,7 nach p_H 5,2 verschoben wird. Gleichzeitig erfährt dabei das durch Säure- und Basenbindung ermittelte Pufferungsvermögen eine Verringerung, wie dies Hendrix und Wilson (49) schon beim hitzedenaturierten Eieralbumin gefunden hatten. Ich füge hinzu, daß nach Michaelis und Davidsohn (50) sowie nach Pedersen (51) auch der kataphoretisch ermittelte I.P. des Serumalbumins, der bei diesem Protein wohl mit dem Stabilitätsminimum identisch ist, eine ganz analoge Verschiebung — von p_H 4,88 nach p_H 5,1—5,3 — erfährt. In einem anscheinenden Gegensatz zu den vorstehend erörterten Befunden steht die Angabe von Quagliariello (38), daß das Quellungsminimum des Fibrins bei p_H 4,8, fast bei dem gleichen Wert wie das von diesem Autor zu p_H 4,9 ermittelte Flockungsmaximum des Fibrinogens gelegen sei. Hierzu ist indes zu bemerken, daß es sich bei diesen Versuchen nicht um frisch hergestelltes, reines Thrombinfibrin handelte, wie bei Wöhlisch sowie Klinke und Ballowitz, sondern um käufliches Fibrin von Kahlbaum, über dessen Herstellungsart und vor allem über dessen Reinheitsgrad nichts Näheres bekannt ist. Auch zeigt die Quellungskurve dieses Fibrins keineswegs ein scharfes Minimum bei dem von Quagliariello angegebenen p_H-Wert, sondern eine breite Zone minimaler Quellungstendenz mit fast horizontalem Verlauf zwischen p_H 4,5 und 7,0. Endlich findet Mainzer (52) das Flockungsmaximum des alkoholdenaturierten Fibrinogens in Phthalatpuffer bei p_H 4,0, in ungepufferter Lösung bei p_H 5,5. Gelegentlich einer Nachprüfung dieser Versuche gelang es uns nicht, die Angabe von Mainzer zu reproduzieren, daß man durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol zu Fibrinogen eine stabile, zu Flockungsversuchen geeignete Lösung von denaturiertem Fibrinogen herstellen könne, vielmehr kam es stets zur Ausflockung des Eiweißes allein durch den Alkohol.

Weniger gut als über die Stabilitätsverhältnisse sind wir über das Verhalten des Fibrinogens im Kataphoreseversuch, also über seine elektrische Ladung, unterrichtet. Stuber und Funk (53) fanden auf diesem Wege den I.P. des Fibrinogens bei p_H 5,0, Mainzer (34) bestimmte sowohl den Indifferenzpunkt der Kataphorese wie das Flockungsmaximum und wies, wie bereits angedeutet, erstmalig darauf hin, daß beim Fibrinogen I.P. und Flockungsmaximum nicht zusammenfallen. Er fand in Phthalatpuffern den I.P. bei p_H 5,1, das Flokkungsmaximum dagegen bei p_H 4,4, in ungepufferten Lösungen den I.P. bei p_H 5,5, das Flockungsmaximum bei p_H 4,9.

Wichtig ist die Angabe von Hartl und Starlinger (17), daß das Fibrinogen von allen Eiweißkörpern des Plasmas die kleinste kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit aufweist; etwas größer ist die des Globulins, am größten die des Albumins.

Alle bisher besprochenen Flockungs- und Kataphoreseversuche bezogen sich auf Fibrinogenlösungen, in denen das Fibrinogen durch die bekannten Methoden der Salzfällung aus Plasma isoliert worden war. In einigen Fällen sind nun auch Kataphoresen mit Blutplasma selbst vorgenommen worden, die z. T. zu sehr überraschenden Ergebnissen führten. Von Rossier (54) stammt die erste Angabe darüber, daß sich im Plasma kathodisch wanderndes, also positiv geladenes Fibrinogen mit einem bei p_H 8,0 gelegenen I.P. nachweisen lasse. Zu dem entgegengesetzten

Ergebnis kam Theorell (55), der im Plasma nur anodisch wanderndes Fibrinogen fand. Die von ihm ausgeführte Bestimmung der relativen kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Plasmaeiweißkörper ergab — in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Hartl und Starlinger — für das Fibrinogen den kleinsten Wert. Setzt man seine Wanderungsgeschwindigkeit gleich 1,0, so ist die des Globulins 1,8, die des Albumins 5,0. Kylin und Paulsen (56) finden im Menschenplasma zwei Fibrinogenarten entgegengesetzten Ladungssinnes: ein kathodisch wanderndes Fibrinogen, dessen Wanderungsgeschwindigkeit größer ist als die des anodisch wandernden Albumins, und ein anodisch wanderndes Fibrinogen, dessen Wanderungsgeschwindigkeit sich zu der des Globulins bzw. Albumins verhält wie 1,0 zu 1,8 zu 5,0. Das positive Fibrinogen soll sich mit dieser Methode verhältnismäßig leicht ohne jeden fällenden Eingriff als „reines natives" Fibrinogen gewinnen lassen. Nach den Ergebnissen einer neueren Arbeit der gleichen Autoren (57) liegen die Verhältnisse noch wesentlich komplizierter: es soll im Plasma nicht nur zwei, sondern sogar drei verschiedene Fibrinogenfraktionen geben, die sich infolge ihres unterschiedlichen Verhaltens bei der Kataphorese trennen lassen. Das kathodisch wandernde, also positive, basische Fibrinogen soll nicht einheitlich sein, sondern aus einer schneller wandernden, unsichtbaren, schwerer fällbaren Fraktion A und einer langsamer wandernden, durch einen weißen Spiegel abgegrenzten, leichter fällbaren Fraktion B bestehen. Fraktion A soll ihren kataphoretisch ermittelten I.P. bei p_H 12,4, ein deutliches Flockungsmaximum bei p_H 7,3 und ein weniger deutliches bei p_H 12,4 aufweisen. Fraktion B soll den I.P. bei p_H 8,5, und nur ein Flockungsmaximum, ebenfalls bei p_H 7,3, besitzen. Den I.P. des anodisch wandernden, also negativen, sauren Fibrinogens finden Kylin und Paulsen in befriedigender Übereinstimmung mit den ebenfalls kataphoretisch ermittelten Werten von Stuber und Funk (53) und Mainzer (34) bei p_H 5,4. Das Flockungsmaximum der sauren Fraktion wurde nicht bestimmt[1]).

Wie ich bereits in der Einleitung andeutete, galt vor etwa 15 bis 20 Jahren die Lehre von der Fermentnatur des Thrombins für abgetan. Ich möchte jetzt auf einige Beobachtungen zu sprechen kommen, die bei mir erstmalig Zweifel an der Richtigkeit der herrschenden Meinung wach werden ließen.

Jeder, der sich des öfteren mit der Herstellung von Fibrinogenlösungen befaßt hat, weiß, daß diese mehr oder minder stark — stets aber viel stärker als die Lösungen der andern Bluteiweißkörper — zur spontanen Denaturierung neigen. Es bildet sich dabei ein zähes, glasiges Gel, das genau so aussieht wie das unter der Einwirkung von Thrombin entstandene echte Fibrin [Wöhlisch (58)]. Auch bei vorsichtig geleiteter Hitzedenaturierung, die ja nach allgemeiner Auffassung nichts anderes ist, als eine durch Temperaturerhöhung beschleunigte Spontandenaturierung der Eiweißkörper, kann man beim Fibrinogen ganz ähnliche zusammenhängende gelatinöse Gallerten erhalten, die, z. T. wohl wegen ihrer Entstehung bei höherer Temperatur, stärker entquollen, daher stärker getrübt und wohl auch weniger elastisch sind als das Thrombinfibrin. Jedenfalls haben sämtliche Denaturierungsprodukte des Fibrinogens viel mehr Ähnlichkeit mit dem Thrombinfibrin als mit den Denaturierungsprodukten der andern Bluteiweißkörper, die niemals gelatinösen Charakter aufweisen. Der Vorgang der spontanen Denaturierung des Fibrinogens ist nun weiterhin katalytischen Einflüssen leicht zugänglich. In diesem Sinne wirkt vor allem die Berührung mit gewissen Membranen, wie sie z. B. bei Dialysierversuchen Verwendung finden [Wöhlisch (58)]. Stets erhält man dabei die charakteristischen glasigen, vom echten Fibrin überhaupt nicht zu unterscheidenden Gallerten. Besonders merkwürdig ist folgende Beobachtung [Wöhlisch (59)]: Wenn man das mit Kochsalz aus einem Blutplasma ausgefällte Fibrinogen vor seiner Wiederauflösung grob mechanisch mißhandelt, z. B. durch Hin- und Herrollen auf einem Fließpapier oder Tonteller unter kräftigem Andrücken mit einem Glasstabe, so liefern diese Flocken nach ihrer Wiederauflösung unter Umständen höchst labile, sehr stark opaleszierende Fibrinogenlösungen. Diese gerinnen in kurzer Zeit, wenn man ihren Kochsalzgehalt durch Verdünnen mit physiologischer Kochsalzlösung etwas erniedrigt und liefern dabei wieder jenes dem echten Fibrin zum Verwechseln ähnliche Gel. Man kann also offenbar — und diese Beobachtungen sind inzwischen, z. B. von Klinke und Elias (60) sowie von Apitz (44) bestätigt — aus Fibrinogen auch ohne Thrombin echtes Fibrin herstellen. Es gibt bisher, soviel ich sehe, keinen Befund, der dafür spräche, daß echtes Fibrin etwas anderes wäre als diese ohne Thrombin entstandenen Gele, abgesehen natür-

[1]) Nach einer persönlichen Mitteilung von Herrn Tiselius haben sich die Angaben von Kylin und Paulsen über kathodisch wanderndes Fibrinogen nicht bestätigen lassen.

lich von den dem echten Fibrin von der Gerinnung her anhaftenden Verunreinigungen, zu denen z. B. das adsorbierte und nur schwer wieder entfernbare Thrombin gehört. Die Fähigkeit zur irreversiblen Bildung eines glasigen Gels, des Fibrins, ist also anscheinend im Fibrinogen selbst präformiert und kommt nicht erst durch die Mitwirkung des Thrombins zustande. Dieses beschleunigt offenbar lediglich die Gelbildung, so daß diese in wenigen Minuten oder gar Sekunden abläuft, anstatt in einigen Tagen in Abwesenheit des Thrombins. Das Thrombin scheint also ein spezifischer Katalysator der Fibrinogenumwandlung zu sein. Organische Katalysatoren biologischer Herkunft aber nennt man Fermente oder Enzyme. Die Gegner der Fermentlehre der Blutgerinnung hätten den Nachweis zu erbringen, daß das Thrombin kein Katalysator ist, sondern als chemisch oder physikalisch-chemisch wesentlicher Bestandteil im Endprodukte der Reaktion, im Fibrin, mit enthalten ist, und daß es aus diesem Grunde — also nicht durch einfache adsorptive Ausfällung bei der Reaktion mit dem Fibrinogen — verbraucht wird. Es müßte mit andern Worten der Nachweis erbracht werden, daß die ohne Thrombineinwirkung aus dem Fibrinogen zu erhaltenden irreversiblen Gele etwas ganz anderes sind, als das bei der normalen Blutgerinnung durch das Thrombin erzeugte Fibringel. Dieser Nachweis fehlt bisher, ja er ist, soviel ich sehe, von den Gegnern der Fermentlehre bisher noch niemals ernstlich versucht worden [Wöhlisch (61)].

Klinke und Elias (60) haben die Kinetik der Bildung des Fibrins unter Thrombineinfluß mit der spontanen Bildung des Fibrins ohne Anwesenheit von Thrombin aus dem nach Wöhlisch durch Auspressen auf Tontellern u. dgl. labilisierten Fibrinogen mit nephelometrischer Methodik verglichen. Beide Vorgänge stimmen in ihrem Ablauf völlig überein. Auf Grund mathematischer Analysen ihrer Trübungskurven kamen Klinke und Elias zu dem Ergebnis, daß der Kurvenverlauf sich am exaktesten mit der Gleichung einer monomolekularen, durch das Reaktionsprodukt beschleunigten Reaktion zur Deckung bringen läßt. Die Autoren erblicken in dieser Übereinstimmung geradezu einen Beweis für die fermentative Natur des Gerinnungsvorganges.

Die Arbeitshypothese, daß das Thrombin ein die Denaturierung des Fibrinogens spezifisch beschleunigendes Ferment — wenn man will, also eine „Fibrinogendenaturase" [Strughold und Wöhlisch (62)] — vorstellt, muß natürlich scharf geprüft werden. Über einige derartige Prüfungen möchte ich hier noch kurz berichten. Besteht die Funktion des Thrombins wirklich in einer Denaturierung des Fibrinogens, so ist zu erwarten, daß die Vorgänge der Hitzedenaturierung und der Thrombingerinnung des Fibrinogens sich gegenseitig unterstützen. Dies ist tatsächlich der Fall.

Fibrinogenlösungen, in denen man eine unvollständige thermische Denaturierung vornimmt, indem man sie einige Zeit auf Temperaturen etwas unterhalb ihres Koagulationspunktes erwärmt, und die man dann nach der Wiederabkühlung auf Körpertemperatur mit Thrombin versetzt, zeigen ein früheres Einsetzen der Gerinnung als die nicht thermisch vordenaturierten Kontrollen [Wöhlisch und Jühling (63)]. Fig. 10 diene als Beleg für dieses Verhalten. Hier ist als Ordinate die Gerinnungszeit GZ — definiert als die Zeit vom Augenblick des Thrombinzusatzes bis zum Gerinnungsbeginn — als Funktion der Dauer der thermischen Vordenaturierung des Fibrinogens bei 51° C in Fibrinogenlösungen verschiedenen NaCl-Gehaltes dargestellt. Aus den Kurven ist deutlich zu ersehen, daß der gerinnungsbeschleunigende Einfluß der unvollständigen Vordenaturierung mit steigendem Kochsalzgehalt und mit der Denaturierungsdauer zunimmt. Bei 0,9 Proz. NaCl-Gehalt ist der Effekt noch nicht immer mit Sicherheit nachweisbar, bei 4 Proz. NaCl-Gehalt führt eine Vordenaturierung von 8 Minuten zu Gerinnungszeiten, die weniger als 50 Proz. der Gerinnungszeit der nicht vordenaturierten Kontrolle betragen. Sehr gut

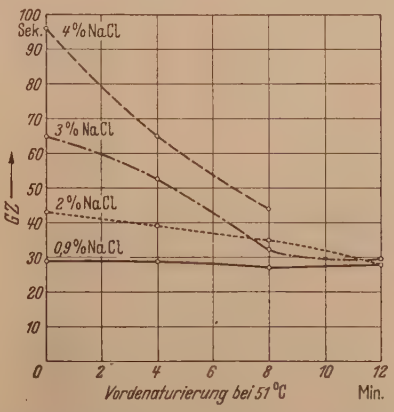


Fig. 10. Gerinnungszeit GZ bei der Gerinnung von Pferdefibrinogen durch Thrombin bei 37° als Funktion der Dauer der thermischen Vordenaturierung bei 51° und variablem NaCl-Gehalt [Wöhlisch und Jühling (63)].

können wir heute den fördernden Einfluß der Kochsalzkonzentration auf den hier nachgewiesenen Effekt verstehen. Er erklärt sich offenbar durch den lösungsfördernden Einfluß des Salzes, der sich sowohl auf das Fibrinogen, wie auch auf das aus diesem gebildete Umwandlungsprodukt erstreckt. Für das durch Thrombin gebildete Profibrin ist dies durch Apitz (43) nachgewiesen, für das Hitzefibrin ist es in Anbetracht der weiter unten zu erwähnenden weitgehenden Ähnlichkeit zwischen Thrombinprofibrin und Hitzeprofibrin überaus wahrscheinlich. Ein die Thrombingerinnung fördernder Einfluß der thermischen Vordenaturierung kann natürlich nur unter Bedingungen erwartet werden, bei denen eine gewisse Menge des Hitzeprofibrins in Lösung bleibt, um sodann mit dem Thrombin zu reagieren und durch dieses endgültig zu Fibrin umgewandelt zu werden. Man erhält den thrombingerinnungsfördernden Einfluß der thermischen Vordenaturierung denn auch besonders deutlich, wenn man die Vordenaturierung in Gegenwart von etwa 10 Proz. Harnstoff ausführt, wodurch die Löslichkeit des gebildeten Profibrins nach Diebold und Jühling (16) ähnlich wie durch Kochsalz stark erhöht wird. Sehr ausgesprochen ist der thrombingerinnungsfördernde Effekt der thermischen Vordenaturierung, wenn man an Stelle einer Fibrinogenlösung ein verdünntes Oxalatplasma als Substrat benutzt. Wie Fig. 11 zeigt, kann in diesem Falle die GZ durch eine 7 Minuten lange thermische Vordenaturierung von etwa 170 Sek. auf 20 Sek. herabgesetzt werden.

Wie dies auf Grund der Arbeitshypothese von der denaturierenden Wirkung des Thrombins

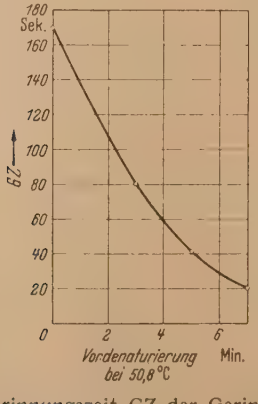


Fig. 11. Gerinnungszeit GZ der Gerinnung von verdünntem Pferdeoxalatplasma durch Thrombin bei 37° als Funktion der Dauer der thermischen Vordenaturierung bei 50,8° [Wöhlisch und Jühling (63)].

zu erwarten ist, kann nun auch umgekehrt wie in den soeben besprochenen Versuchen durch eine nicht bis zur Gerinnung führende Thrombinvorbehandlung die zur Hitzekoagulation des Fibrinogens erforderliche Zeit abgekürzt werden [Wöhlisch und Jühling (63)]. Natürlich muß bei derartigen Versuchen vor Beginn der Hitzeeinwirkung die Thrombinwirkung, z. B. durch Zusatz des als Antithrombin wirkenden Howellschen Heparins unterbrochen werden. Einen Beleg für den Ausfall derartiger Versuche gibt Fig. 12.

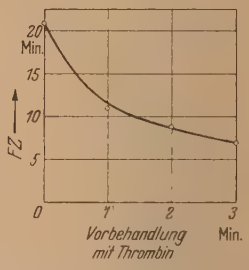


Fig. 12. Flockungszeit FZ der Wärmedenaturierung des Fibrinogens bei 51° als Funktion der Dauer der Vorbehandlung mit Thrombin bei 37° [Wöhlisch und Jühling (63)].

Die Eigenschaften der von ihm als Profibrin bezeichneten löslichen Vorstufe des Fibrins sind in jüngster Zeit von Apitz (43, 44) einer sorgfältigen Untersuchung unterzogen worden. Die Existenz eines derartigen löslichen Zwischenproduktes hatten bereits A. Schmidt, O. Hammarsten sowie Foà (64) angenommen. Apitz bediente sich zum Nachweis des Profibrins u. a. eines Verfahrens von Bordet und Gengou (65), die bei Zusatz von Bariumsulfat zu einem durch Schlagen mit einem Glasstab defibrinierten Plasma eine Agglutination des Bariumsulfatpulvers festgestellt hatten. Diese ausflockende Wirkung verschwindet nach einiger Zeit mit dem spontanen Ausfall der agglutinierenden Substanz, die von den Autoren als ein Nebenprodukt der Fibrinbildung, nicht als eine Vorstufe des Fibrins angesprochen wurde. Nach Apitz ist der flockungsauslösende Körper eben die lösliche Vorstufe des Fibrins, das Profibrin. Die Agglutination tritt außer mit Bariumsulfat auch mit Kaolin und mit Tierkohle ein. Sie beruht nach Apitz auf einer Umwandlung des Profibrins in unlösliches Fibrin an der Oberfläche der zugesetzten Partikelchen. Den gleichen Effekt erhält man nach Apitz, wenn man Fibrinogenlösungen der thermischen Vordenaturierung unterwirft, ohne daß es dabei zur Flockung kommt. Weiter-

hin stimmen das Thrombinprofibrin und das Hitzeprofibrin darin überein, daß sie sowohl durch Erniedrigung wie auch durch Erhöhung der Salzkonzentration leichter ausgeflockt werden als genuines Fibrinogen. Thrombineinwirkung und Erhitzen bewirken mit andern Worten eine Einengung der flockungsfreien Zone des Proteins. Endlich treten nach Apitz die charakteristischen Profibrinreaktionen auch bei der Spontandenaturierung des Fibrinogens auf. Auch Apitz folgert daher aus seinen Untersuchungen, daß die Fibrinbildung durch Thrombin eine fermentativ bewirkte Beschleunigung der spontanen Denaturierung des Fibrinogens vorstellt.

Mit der Feststellung weitgehender Übereinstimmungen der Denaturierungsvorgänge mit dem Vorgang der Thrombinumwandlung des Fibrinogens ist das Problem der Thrombinwirkung selbstverständlich noch keineswegs gelöst. Zunächst kann wohl immer noch nicht davon die Rede sein, daß die Identität der Thrombingerinnung und der Denaturierung des Fibrinogens streng bewiesen sei. Weiterhin aber ist vor allem das Wesen der Denaturierung selbst noch weitgehend ungeklärt, so daß nicht einmal darüber Einigkeit besteht, ob dieser Vorgang auf einer Hydrolyse des Proteins beruht oder nicht. Wir kommen hiermit zu der Frage, ob das Thrombin zu den proteolytischen Fermenten zu rechnen ist. Auch hier ist eine sichere Entscheidung noch nicht gefallen. Zwar geben Fuchs und Zakrzewski (66) an, daß es bei der Gerinnung des Fibrinogens durch Thrombin zu einer Vermehrung des Reststickstoffs komme, die sie auf eine Proteolyse durch das Thrombin beziehen. Jedoch ist es einstweilen fraglich, ob dieser Effekt nicht auf dieWirkung des eingangs erwähnten fibrinolytischen Fermentes zurückzuführen ist, das höchstwahrscheinlich mit dem Thrombin nicht identisch ist. Die Aufklärung der Beziehungen zwischen Fibrinbildung und Fibrinolyse erscheint bei dem gegenwärtigen Stande unseres Problems als eine besonders vordringliche Frage. Weiterhin müssen aber auch die Beziehungen der Fibrinolyse zur Fibrinogenolyse geklärt werden, die unter pathologischen Bedingungen, z. B. bei Phosphorvergiftung, in vivo auftreten kann, und, wie wir fanden, in vitro durch Zusatz größerer Harnstoffmengen zu einem Plasma hervorgerufen werden kann [Diebold (67), Wöhlisch und Jühling (68), Jühling und Wöhlisch (69)]. Beziehungen des Thrombins zu echten Proteasen, insbesondere zu Trypsin, sind öfters, vor allem von Waldschmidt-Leitz, Stadler und Steigerwald (70) behauptet worden. Jedoch kann eine Verwandtschaft zwischen Thrombin und Trypsin in dem Sinne, daß Trypsin eine Thrombinfunktion, also eine ähnliche koagulierende Wirkung auf das Fibrinogen ausüben könne wie das Thrombin, heute mit Sicherheit ausgeschlossen werden [Strughold und Wöhlisch (62), Eagle und Harris (71)]. Dagegen ist die Feststellung von Eagle und Harris richtig, daß Fibrinogen durch die Pflanzenprotease Papain zur Gerinnung gebracht werden kann. Nach unsern Untersuchungen [Wöhlisch und Jühling (63)] scheint hier mehr als eine nur äußere Ähnlichkeit der Wirkung vorzuliegen, da die Gerinnungen des Fibrinogens durch Thrombin und durch Papain ganz ähnlichen Gesetzen folgen. In beiden Fällen wird die koagulierende Wirkung des Fermentes durch unvollständige thermische Vordenaturierung des Fibrinogens unterstützt (Fig. 13). Ferner fanden wir, wie aus Fig. 14 zu ersehen ist, daß eine vor Eintritt der Gerinnung durch Heparinzusatz unter-

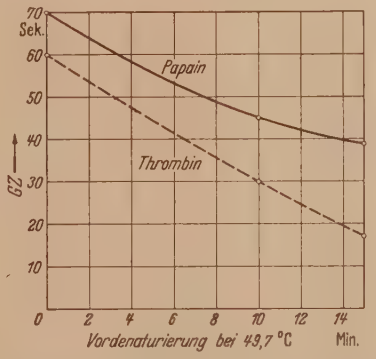


Fig. 13. Gerinnungszeit GZ der Gerinnung von Pferdefibrinogen durch Thrombin bzw. Papain bei 37° als Funktion der Dauer der thermischen Vordenaturierung bei 49,7° [Wöhlisch und Jühling (63)].

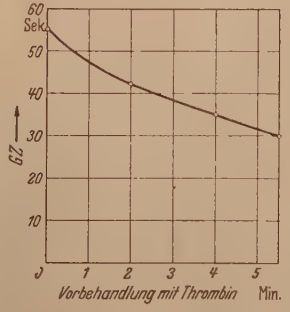


Fig. 14. Gerinnungszeit GZ der Gerinnung von Pferdefibrinogen durch Papain bei 37° als Funktion der Dauer der Vorbehandlung mit Thrombin bei 37° [Wöhlisch und Jühling (63)].

brochene Thrombinvorbehandlung des Fibrinogens dessen Gerinnung durch nachträglich zugesetztes Papain beschleunigt, daß mit andern Worten die koagulierende Wirkung des Papains durch die des Thrombins unterstützt wird. Vor allem aber besteht eine wichtige reaktionskinetische Übereinstimmung in der koagulierenden Wirkung beider Fermente hinsichtlich der Abhängigkeit der Fermentaktivität von der Konzentration des Substrats Fibrinogen. Wöhlisch, Diebold und Kiderlen (72) fanden, daß bei konstanter Thrombinkonzentration für eine bestimmte Fibrinogenkonzentration die Gerinnungszeit ein Minimum, die Thrombinaktivität also ein Maximum aufweist. Das gleiche sehr charakteristische Verhalten läßt sich auch bei der Gerinnung des Fibrinogens durch Papain nachweisen [Wöhlisch und Jühling (63)], wie Fig. 15

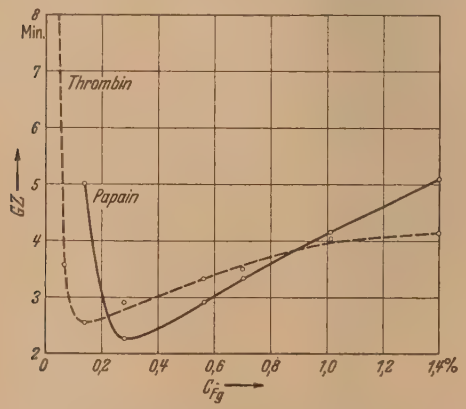


Fig. 15. Gerinnungszeit GZ der Gerinnung von Pferdefibrinogen durch Thrombin bzw. Papain bei 37° als Funktion der prozentualen Fibrinogenkonzentration C_{Fg} [Wöhlisch und Jühling (63)].

zeigt. Der Gerinnung des Fibrinogens durch das Papain folgt eine baldige Auflösung des Gerinnsels, eine Fibrinolyse. Allerdings muß diese im Falle des Papains wohl auf eine direkte Wirkung dieses Fermentes, im Falle des Thrombins dagegen vermutlich auf die Wirkung eines zweiten Fermentes, des Fibrinolysins, bezogen werden. Die Ähnlichkeit der durch Thrombin und Papain hervorgerufenen Gerinnungsvorgänge legt den schon von Eagle und Harris ausgesprochenen Gedanken nahe, daß das Thrombin ebenso wie das Papain ein hydrolysierendes Ferment vorstellt. Ebenso naheliegend ist natürlich die Auffassung, daß die erste Phase der Einwirkung des Papains auf das Fibrinogen eine Denaturation ist, der sich erst später ein tiefergreifender, zur Wiederauflösung führender Abbau des geronnenen Eiweißes anschließt. Unmöglich ist es auch nicht, daß die Papainlösungen in Wirklichkeit nicht ein Ferment, sondern zwei Fermente, ein koagulierendes, also eine Denaturase, und ein wiederauflösendes enthalten. Welche von den hier zur Erörterung gestellten Auffassungen die richtige ist und wieweit sie sich gegenseitig ausschließen, — die Entscheidung darüber muß weiterer Forschung vorbehalten bleiben.

Die Entwicklung der Lehre von der Gerinnung des Blutes hat sich, bildlich gesehen, seit ihrer Begründung durch Alexander Schmidt in Form einer räumlichen Spirale abgespielt. Ausgehend von der Fermentlehre entfernte sich die Kurve zunächst völlig von dieser Vorstellung, um neuerdings, unter gleichzeitigem Anstieg durch neugewonnene Erkenntnisse vor allem kolloidchemischer Art, in die Gegend ihres Ausganges zurückzukehren. Alles in allem bildet diese Entwicklung einen glänzenden Beweis für die im experimentellen wie im gedanklichen gleich vorbildliche Solidität der Arbeitsweise der eingangs erwähnten Klassiker unseres Forschungsgebietes.

Literatur.

1. H. Stübel, Pflügers Arch. **156**, 361 (1914); **181**, 285 (1920).
2. I. R. Katz und A. de Rooy, Naturwiss. **21**, 559 (1935).
3. Diesselhorst und H. Freundlich, Intern. Z. physik.-chem. Biol. **3**, 46 (1916).
4. M. Frhr. v. Dungern, Z. Biol. **98**, 136 (1937).
5. N. F. Burk und D. M. Greenberg, J. biol. Chem. **137**, 197 (1930).
6. Huang und Wu, J. Physiol. **4**, 221 (1930).
7. H. H. Weber und R. Stöver, Biochem. Z. **259**, 269 (1933).
8. F. Rumpf, Biochem. Z. **55**, 101 (1913).
9. W. D. Bancroft und I. E. Rutzler, J. physic. Chem. **35**, 144 (1931).
10. H. Jochims, Kolloid-Z. **43**, 361 (1927); **61**, 250 (1932); Biochem. Z. **203**, 142 (1928); Protoplasma **9**, 298 (1930).
11. H. Erbring, Kolloid-Beih. **44**, 173 (1936). Kolloid-Z. **77**, 32 (1936); **77**, 213 (1936); **80**, 20 (1937); **82**, 132 (1938).
12. E. Wöhlisch und A. Kiesgen, Biochem. Z. **285**, 200 (1936).
13. G. Boehm und R. Signer, Klin. Wschr. **1932**, 599.
14. E. Wöhlisch und H. G. Clamann, Z. Biol. **92**, 462 (1932).
15. A. v. Muralt und I. T. Edsall, J. biol. Chem. **89**, 351 (1930).
16. W. Diebold und L. Jühling, Biochem. Z. **296**, 389 (1938).
17. K. Hartl und W. Starlinger, Z. exper. Med. **60**, 289 (1928).
18. W. R. Hess, Pflügers Arch. **162**, 187 (1915).
19. E. Wöhlisch und L. Jühling, Pflügers Arch. (im Druck).

20. H. Freundlich, Kapillarchemie, 4. Auflage, Bd. II (Leipzig 1932), 315.
21. R. Gans, Ann. Physik **65**, 97 (1921); Z. Physik **17**, 353 (1923); **30**, 231 (1924).
22. B. Lange, Z. physik. Chem. **132**, 1 (1928).
23. K. Krishnamurti, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 490 (1930).
24. G. Ettisch, H. Sachsse und B. Lange, Biochem. Z. **230**, 93 (1931).
25. E. Wöhlisch und B. Belonoschkin, Biochem. Z. **284**, 353 (1936).
26. E. Wöhlisch und W. Krapf, Pflügers Arch. **238**, 41 (1936).
27. E. Wöhlisch und A. Neugschwender, Biochem. Z. **292**, 196 (1937).
28. E. Wöhlisch, Biochem. Z. **294**, 145 (1937).
29. W. Lotmar, Verh. Schweiz. Physiol. (Juni 1937), S. 15.
30. H. Theorell, Biochem. Z. **223**, 1 (1930).
31. S. P. L. Sörensen, Kolloid-Z. **53**, 102, 170, 306 (1930).
32. Wo. Pauli, Kolloidchemie der Eiweißkörper 1. Auflage (Dresden und Leipzig 1920).
33. E. Wöhlisch und J. Schloss, Z. Biol. **85**, 542 (1927).
34. F. Mainzer, Biochem. Z. **246**, 164 (1932).
35. A. Funk, Biochem. Z. **124**, 148 (1921).
36. E. Wöhlisch, Z. exper. Med. **40**, 137 (1924).
37. W. H. Howell, Proc. Inst. Med. (Chicago 1925).
38. Quagliariello, Arch. di Science biol. **8**, 35 (1925).
39. G. v. Farkas und B. Groák, Z. exper. Med. **66**, 596 (1929).
40. M. Fay und B. M. Hendrix, J. biol. Chem. **93**, 667 (1931).
41. K. Klinke und K. Ballowitz, Z. exper, Med. **84**, 224 (1932).
42. L. Michaelis und P. Rona, Biochem. Z. **94**, 225 (1919).
43. K. Apitz, Z. exper. Med. **101**, 552 (1937).
44. K. Apitz, Z. exper. Med. **102**, 202 (1937).
45. I. O. W. Barrat, Biochemical J. **14**, 189 (1920).
46. E. Hekma, Biochem. Z. **62**, 161 (1914); **63**, 184, 204 (1914); **64**, 86 (1914); **65**, 311 (1914); **73**, 370, 428 (1916); **74**, 63, 219 (1916); **77**, 249, 256 (1916).
47. G. Barkan und A. Gaspar, Biochem. Z. **139**, 291 (1923).
48. O. Hammarsten, Z. physiol. Chem. **28**, 98 (1899).
49. B. M. Hendrix und V. Wilson, J. biol. Chem. **79**, 389 (1928).
50. L. Michaelis und H. Davidsohn, Biochem. Z. **33**, 456 (1911).
51. K. O. Pedersen, Nature **128**, 151 (1931).
52. F. Mainzer, Biochem. Z. **246**, 182 (1932).
53. B. Stuber und A. Funk, Biochem. Z. **126**, 142 (1921/22).
54. P. H. Rossier, Arch. phys. biol. **5**, 212 (1926).
55. H. Theorell, Biochem. Z. **223**, 1 (1930).
56. E. Kylin und F. Paulsen, Acta med. Scand. **87**, 442 (1936).
57. E. Kylin und F. Paulsen, Biochem. Z. **285**, 159 (1936).
58. E. Wöhlisch, Klin. Wschr. **2**, 1801 (1923).
59. E. Wöhlisch, Klin. Wschr. **3**, 839 (1924); **4**, 1022 (1924); Erg. Physiol. **28**, 1, 443 (1929).
60. K. Klinke und G. Elias, Z. exper. Med. **77**, 717 (1931).
61. E. Wöhlisch, Erg. Physiol. **28**, 1, 443 (1929).
62. H. Strughold und E. Wöhlisch, Z. physiol. Chem. **223**, 267 (1934).
63. E. Wöhlisch und L. Jühling, Biochem. Z. **297**, 353 (1938).
64. C. Foà, Arch. di fisiol. **10**, 479; Ref. Zbl. Physiol. **27**, 603 (1913).
65. J. Bordet und O. Gengou, Ann. Inst. Pasteur **18**, 26 (1904).
66. H. I. Fuchs und Z. Zakrzewski, Klin. Wschr. **1934**, 1511.
67. W. Diebold, Z. physiol. Chem. **252**, 115 (1938).
68. E. Wöhlisch und L. Jühling, Naturwiss. **26**, 548 (1938).
69. L. Jühling und E. Wöhlisch, Biochem. Z. **298**, 312 (1938).
70. E. Waldschmidt-Leitz, P. Stadler und F. Steigerwald, Naturwiss. **16**, 1027 (1928); Z. physiol. Chem. **183**, 39 (1929).
71. H. Eagle und T. N. Harris, J. gen. Physiol. **1937**, 543.
72. E. Wöhlisch, W. Diebold und O. Kiderlen, Pflügers Arch. **237**, 599 (1936).

Diskussionsbemerkungen:

Küntzel (Darmstadt): 1. Kasein zeigt Strömungsdoppelbrechung (nach Nitschmann, Helv. chim. Acta 1938).

2. Auch die Kaseingewinnung beim Labprozeß ist eine fermentative Gelbildung und stützt aus Analogie die Auffassung, daß Thrombin und Protein das Fibrinogen durch eine hydrolytische Abspaltung eines Teilkörpers in das weniger lösliche und dadurch leicht koagulierende Profibrin (im Sinne von Apitz) umwandelt (Arbeit über die Labgewinnung von Holter, Biochem. Z. 1933—1936).

Aschoff (Freiburg): Ich wollte die Vortragenden Wöhlisch und Apitz fragen, ob sie die Thrombozyten für die Hauptsache halten. Ich habe sie so verstanden. Ich habe früher für diese Entstehung der Fibrinfermente das Moment der Zeit verantwortlich gemacht.

Schwantke (München): Hinweis auf die Arbeiten von H. Dyckerhoff, der bewiesen hat, daß die Erscheinung der Thrombinaktivierung auf einer Befreiung des Thrombins von Hemmungskörpern beruht. Die Thrombokinase ist kein spezifischer Aktivator. Die thrombokinatische Wirkung der Thrombozythen ist als eine allgemeine Eigenschaft oberflächenaktiver Substanzen anzusehen.

Rondoni (Mailand): Ich möchte Prof. Wöhlisch fragen, ob er annimmt, daß Thrombokinase nur aus Thrombozythen stammt.

Wöhlisch (Würzburg) Schlußwort: 1. Zu Herrn Aschoff: Die Frage nach der Bedeutung der Thrombozyten für den Gerinnungsvorgang berührt einen der wundesten Punkte der ganzen Gerinnungslehre. Nach meinem Eindruck ist die absolute Notwendigkeit der Thrombozyten für die Gerinnung nicht mit völliger Sicherheit bewiesen. Besonders gibt hier das Krankheitsbild der thrombopenischen Purpura zu denken, bei dem sich bisweilen trotz völlig normaler Gerinnungsgeschwindigkeit des Blutes nur verschwindend

wenig oder gar keine Thrombozyten nachweisen lassen. Eine befriedigende oder gar bewiesene Deutung für dieses Verhalten ist mir nicht bekannt.

2. Zu Herrn Schwantke (München): Daß bei der Thrombinaktivierung die Beseitigung von Hemmungskörpern eine Rolle spielt, wird von verschiedenen Theorien angenommen und muß als recht wahrscheinlich angesehen werden. Die Thrombokinase, d. h. der durch wässerige Extraktion gewinnbare gerinnungsaktive Gewebsstoff, hat wohl eine komplexe Wirkung. Die Oberflächenwirkung spielt dabei sicher eine große Rolle, was nach eigenen Beobachtungen u. a. daraus hervorgeht, daß ein Blut ohne Thrombokinasezusatz in paraffinierten, also schlecht benetzbaren Gefäßen viel langsamer gerinnt, als in nicht paraffinierten Gläsern, während nach Thrombokinasezusatz die Gerinnungsgeschwindigkeit in paraffinierten und nicht paraffinierten Gefäßen gleich groß ist.

Zu Herrn Rondoni (Mailand): Es handelt sich hier wohl um eine Definitionsfrage. Im deutschen gerinnungsphysiologischen Schrifttum wird heute unter Thrombokinase (Morawitz) m. W. allgemein der aus allen zelligen Organen durch wässerige Extraktion gewinnbare gerinnungsaktive Stoff verstanden.

Pathologische Physiologie der Blutgerinnung.

Von K. Apitz.

(Eingegangen am 4. Oktober 1938)

(Aus dem Pathologischen Institut der Charité, Universität Berlin.)

Es ist für den Pathologen immer eine Erleichterung, wenn er bei der Deutung krankhafter Vorgänge auf einer gesicherten physiologischen Grundlage aufbauen kann. Das gilt ganz besonders für das Gebiet, über das ich zu Ihnen sprechen möchte, weil hier infolge der üppigen Produktion von Theorien in den vergangenen Jahrzehnten das Bedürfnis nach einem Grundgefüge gesicherter Tatsachen besonders groß ist. Die Gerinnungslehre, welche Wöhlisch im Anschluß an verdienstvolle ältere Forscher und anhand zahlreicher eigener Nachprüfungen und Erweiterungen vertritt und Ihnen soeben vorgetragen hat, ist eine solche sichere Basis für gerinnungsphysiologische Arbeit, für deren Vorhandensein man dankbar sein muß und deren Kenntnis und Berücksichtigung bei den Arbeiten dieses Gebietes stets vorausgesetzt werden sollte.

Gegenstand meines Referates sind die Auswirkungen, welche der Gerinnungsvorgang innerhalb des lebenden Organismus hat. Man kann daher anstatt von pathologischer Physiologie der Blutgerinnung auch einfacher von angewandter Gerinnungslehre sprechen, zum Unterschied von der soeben dargestellten reinen oder analytischen, welche sich mit den Gerinnungsvorgängen im Reagenzglase befaßt. Der tatsächliche Umfang und die Bedeutung von Gerinnungsstörungen im Körper sind nicht ohne weiteres anzugeben; ja es wird sich sogar zeigen, daß die Frage, welche Vorgänge ihrem Wesen nach als Gerinnungen innerhalb des Körpers bezeichnet werden dürfen, das Hauptproblem der folgenden Ausführungen darstellt.

Wäre jede Verfestigung des Blutes gleichbedeutend mit seiner Gerinnung, dann würde die Pathologie der Blutgerinnung hauptsächlich zwei Erscheinungen umfassen, nämlich das Ausbleiben der Blutverfestigung bei der Blutstillung, also die Blutungsneigung, sowie die Blutpfropfbildung am unrechten Ort, d. i. die Thrombose. Nun hat aber die mikroskopische Forschung ergeben, daß der Bau des blutstillenden wie auch des thrombotischen Blutpfropfes nicht mit dem eines Reagenzglasgerinnsels übereinstimmt. Vielmehr ist der Grundvorgang der intravitalen Blutverfestigung die Verklebung der Blutplättchen. Dabei ist Fibrin mit den üblichen histologischen Methoden nicht als Klebemittel nachzuweisen, weshalb man die Fibringerinnung bei Blutstillung und Thrombose jetzt fast allgemein als sekundären, ursächlich bedeutungslosen Vorgang betrachtet. Der Widerspruch gegen diese Auffassung, welche die Fibringerinnung gewissermaßen jeder physiologischen Bedeutung entkleiden würde, ist allerdings nie ganz verstummt. So haben der Tübinger Pathologe Dietrich und der Schweizer Chirurg Lenggenhager der Fibringerinnung in bestimmter Form einen Anteil an der Thrombenbildung zugewiesen.

Im Mittelpunkt der folgenden Erörterungen wird daher die Frage stehen, ob die Plättchenagglutination die Rolle wirklich spielt, die man ihr zuweist, und ob sie ohne Mitwirkung des Fibrins zustandekommt. Dabei wird einerseits schon die feinere Analyse der Blutstillung und Thrombose auf eine Mitwirkung des Fibrins hinweisen, anderseits durch eine kolloidchemische Betrachtung des Vorganges der Fibrinbildung die Grundlage für die Auffassung des Fibrins als eines Agglutinins der Plättchen gewonnen. Es werden neuere gerinnungsphysiologische Befunde dargestellt werden, mit deren Hilfe die Brücke von der Gerinnungsphysiologie zur Lehre von der Thrombose und Blutstillung wieder geschlagen werden kann. Die Gerinnungsnatur dieser Vor-

gänge nachzuweisen, insoweit sie durch Plättchenagglutination verursacht werden, soll also der Leitgedanke der folgenden Ausführungen sein, wobei das Wort „Gerinnung" allerdings in einem neuen und erweiterten Sinne gebraucht wird.

I. Die Blutstillung.

Zwei verschiedene Möglichkeiten stehen dem Körper zur Verfügung, um blutende Gefäßwunden zu verschließen; denn auf die Eröffnung eines Gefäßes reagieren sowohl sein Inhalt wie seine Wand. Die blutstillende Rolle des Gefäßinhalts kommt darin zum Ausdruck, daß sich in künstlich gesetzten Stichkanälen venöser Gefäße alsbald ein Pfropf aus Blutplättchen aufbaut (Eberth und Schimmelbusch (1), Lubnitzky, M. B. Schmidt, Tannenberg und Fischer-Wasels). An seitlich angestochenen Arterien hat Klemensiewicz während des Lebens beobachtet, wie die Plättchen aus dem hervorschießenden Blute an der Wundstelle haften bleiben, um so die Blutstillung zu besorgen. Durch pilzförmige Verbreiterung inner- und außerhalb des Wundkanals bekommt der Verschlußpfropf einen gewissen Halt; Fibrin ist an seinem Aufbau meist nicht oder nur in unwesentlichem Maße beteiligt.

Diese „thrombotische" Art der Blutstillung ist gegenüber arteriellem Blutdruck weniger wirksam. Klemensiewicz hat beobachtet, daß die neugebildeten Thromben vom lebhaften Blutstrom weggespült werden können, und beschreibt, in Übereinstimmung mit anderen, daß die Blutstillung durch eine Kontraktion der verletzten Arterie unterstützt wird, die herzwärts bis zur nächsten Teilungsstelle reicht. Magnus hat gezeigt, daß diese Vasokonstriktion durch Schmerz ausgelöst wird und intakte periphere Nerven zur Voraussetzung hat; er erblickt im Gefäßkrampf den wesentlichen Mechanismus der Blutstillung, wobei seine Beobachtungen sich allerdings fast nur auf das Verhalten der Arterien beziehen. An großen Arterien kann der Verschluß der Lichtung durch weitere Vorgänge, wie Intimaeinrollung und Retraktion des Stumpfes, unterstützt werden. Dagegen trifft es nach den Nachprüfungen von Tannenberg und Hermann bzw. Dassel nicht zu, daß darüber hinaus Blut aus dem Zufluß der verletzten Arterie in die benachbarten Kapillaren „abgesaugt" wird (Stegemann, Bier).

Man darf also eine Art Arbeitsteilung der thrombotischen und der vasokonstriktorischen Blutstillung annehmen. Bei den Venen als langsam durchströmten, schwer kontrahierbaren Gefäßen wird die Gefäßwunde durch Blutplättchen verschlossen. Bei „spritzenden" Arterienverletzungen wird zunächst eine Kontraktion eintreten, welcher freilich später auch ein dauerhafter, thrombotischer Verschluß zu folgen hat. Überhaupt dürften Blut und Gefäßwand öfter innig zusammenwirken, so z. B. bei seitlichen Arterienwunden, wo die Kontraktion von vorne herein die Pfropfbildung unterstützt.

Wesen und Ursachen der thrombotischen Blutstillung werden deutlicher, wenn man die Störungen dieses Vorganges betrachtet. Sie bilden einen Teil der sehr komplexen und verschiedenartigen Krankheitsbilder, welche als hämorrhagische Diathesen bezeichnet werden. Der zusammengesetzte Charakter der meisten Blutungsneigungen hat die erfahrensten Kenner des Gebietes, wie M. B Schmidt und Morawitz (2), bewogen, in ihren zusammenfassenden Darstellungen auf eine pathogenetische Unterteilung zu verzichten. In vielen Fällen und bei so wichtigen Formen der Blutungsneigung wie Thrombopenie und Hämophilie ist kaum zu entwirren, welcher Anteil der Blutveränderung, welcher einem sog. vaskulären Faktor zukommt. Die innige Zusammengehörigkeit von Endothel und Blut hat zur Folge, daß die meisten Diathesen mehrere pathogenetische Faktoren haben. Das ist im Auge zu behalten, wenn im folgenden die wichtigsten pathogenetischen Möglichkeiten für Blutungsneigungen auseinandergesetzt werden.

Anatomisch faßbare Gefäßwandveränderungen liegen den Blutungen bei Skorbut (M. B. Schmidt), den plurifokalen infektiösen Blutungen Pfaundler's und der hämorrhagischen erblichen Teleangiektasie Osler's zugrunde. Diese Leiden sind keine Diathesen im eigentlichen Sinne des Wortes, sondern ausgedehnte Gefäßerkrankungen mit anatomisch verständlichen Blutaustritten.

Die unter dem Bilde der Blutfleckenkrankheit (Morbus maculosus) verlaufenden Diathesen sind gekennzeichnet durch multiple, meist kleine und gefahrlose Spontanblutungen. Dieselben kommen dabei ohne morphologisch nachweisbare Gefäßveränderungen zustande und setzen keine veränderte Blutbeschaffenheit voraus. Aus der Ekchymosierung im Bereiche künstlicher Stauung (Rumpel Leede'sche Probe) geht die funktionelle Störung in Form erhöhter Zerreißlichkeit der Endothelien hervor. Im gleichen Sinne spricht es, wenn bei vorher bettlägerigen Patienten nach dem Aufstehen sich eine neuer Blutungsschub an den unteren Extremitäten einstellt (orthostatische Purpura von Schultz). Zu den „Endotheliopathien", wie man solche vaskulären Funktions-

störungen nennen könnte, gehören in erster Linie die Schönlein-Henoch'sche Purpura, gewisse hormonal ausgelöste Blutungsneigungen [Morawitz (2), Jürgens (3)], die Gefäßstörung durch bestimmte Schlangengifte [Apitz (2)] und Blutungen durch bakterielle Stoffe nach Art des allgemeinen Shwartzman-Phänomens [Apitz (3) und (4)]. Ein „endotheliopathischer" Faktor ist auch überall da anzunehmen, wo bei einer pathologischen Blutbeschaffenheit „Spontan"-blutungen auftreten; denn auch hier muß es zunächst zu einer Undichtigkeit des Endothels gekommen sein, die den Austritt der Blutelemente erst ermöglicht hat. Die Ausbrüche von Purpura bei Thrombopenie sind so zu verstehen.

Während es sich bei den bisher genannten Blutungsübeln nur um ein Undichtwerden der Gefäße mit der verständlichen Folge des Blutaustritts handelt, betreffen die beiden nun zu besprechenden Formen den eigentlichen Vorgang der Blutstillung. Die Blutungen sind also nicht spontan, sondern werden durch Traumen, wenn auch geringfügigster Art, ausgelöst. Durch ihre Hartnäckigkeit sind sie bedrohlich; man könnte hier geradezu von Verblutungsneigung sprechen.

Entsprechend der doppelten Natur des Blutstillungsvorganges, nämlich Gefäßzusammenziehung und Pfropfbildung, gibt es auch zwei Möglichkeiten seiner Störung. Das Versagen der Vasokonstriktion, welches am besten als vasoparalytische Blutungsneigung bezeichnet wird, läßt sich nicht direkt beobachten, sondern nur indirekt erschließen. Man muß annehmen, daß die erbliche Hämophilie neben der Gerinnungsstörung in stärkstem Maße auf einem solchen funktionellen Versagen der Gefäße beruht. Die großen örtlichen Unterschiede in der Blutungsneigung sowie das Vorkommen tödlicher Blutungen bei normaler Gerinnungszeit (Stephan) sind nicht anders zu deuten. Über die näheren

Tabelle I.

Übersicht über die Arten dysthrombischer Blutungsneigung. (Die Autorenangaben beziehen sich meist auf solche Arbeiten, aus denen das Schrifttum des betreffenden Gebietes zu entnehmen ist.)

Natur der Störung	Ursache	Autoren	Blutungszeit	Gerinnungszeit	Bemerkungen
Ausfall der Blutplättchen	Essentielle Thrombopenie	Frank	verlängert	normal	mit endotheliopathischer Purpura
	Symptomatische Thrombopenie (bei Blutkrankheiten, Knochenmarkszerstörung, Benzolvergiftung, durch Antiplättchenserum)	Herzog und Roscher, Müller, Tocantins	verlängert	normal	
	Erbliche Thrombopathie („Thrombasthenie")	v. Willebrand u. Jürgens, Nägeli	verlängert	normal	
		Glanzmann, Jürgens	normal, aber Neigung zu hartnäckigen Blutungen aus Wunden	normal	
Relativer Thrombinmangel	Echte Hämophilie	Wöhlisch		meist verlängert	verbunden mit Vasoparalyse
	Prothrombinmangel bei Leberleiden und Vitamin-K-mangel	Morawitz u. Bierich, Quick u. Mitarb., Hawkins u. Brinkhous, Smith, Werner usw.	verlängert	verlängert	
	Einspritzung von Heparin, Hirudin usw.	Apitz, Best und Mitarbeiter	verlängert	verlängert	Keine Spontanblutungen
Mangel an Fibrinogen	Erblicher Fibrinogenmangel	Mc Farlane usw.	verlängert	verlängert	Keine Spontanblutungen
	Symptomatischer Fibrinogenmangel bei Leberleiden usw.	Whipple, Whipple und Hurwitz	verlängert	verlängert	

oeben erschien

Chemische Gasreaktionen

von

Prof. Dr. H.-J. Schumacher

Direktor des Instituts für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

XVIII, 487 Seiten, mit 53 Abbildungen und 125 Tabellen im Text. 1938
RM. 45.—, geb. RM. 47.—

Die chemische Reaktion, Band III
Herausgegeben von Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig

*

Der neue Band der Sammlung „Die chemische Reaktion" befaßt sich mit dem äußerst wichtigen Thema „Chemische Gasreaktionen". Prof. Schumacher, der auf diesem Gebiet über besonders große Erfahrungen verfügt, gibt mit seinem Werk eine Einführung in das große Gebiet der Kinetik chemischer Gasreaktionen.

Das Buch ist inhaltlich in einen theoretischen und einen experimentellen Teil gegliedert. Es wird versucht, das Thema möglichst vielgestaltig zu behandeln. Zahlreiche Beispiele für die einzelnen Reaktionsarten werden angegeben, und viele der untersuchten Reaktionen finden eine ausführliche Besprechung.

Von den in der letzten Zeit angestellten zahlreichen Versuchen, Teilprobleme aus dem Gebiet der Theorie chemischer Reaktionen mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen zu lösen, wurden die Ergebnisse übernommen, die als gesichert gelten können und die zum Verständnis der Ausführungen notwendig erschienen.

Der experimentelle Teil des Buches ist so abgefaßt, daß er durch Benutzung der im theoretischen Teil angegebenen Ergebnisse ohne große Schwierigkeiten verstanden werden kann.

Die zahlreichen instruktiven Abbildungen tragen dazu bei, das Verständnis für den behandelten Stoff zu erleichtern.

Diese umfassende Arbeit des Verfassers trägt alle Zeichen eines Standardwerkes an sich und wird den interessierten Kreisen die Grundlage für weitere Arbeiten sein.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Zu beziehen durch jede Buchhandlung!

November 1938

Aus dem Inhalt:

Allgemeine Zusammenstellungen: Bezeichnungen; physikalische Konstanten — Mathematische Formeln (M. F.) — Tabellen: Atom- und Moleküldurchmesser — Dissoziationsenergien einfacher Moleküle, Bindungsenergien.

Einleitung: Das Zustandekommen einer Reaktion — Die Einteilung chemischer Reaktionen — Die Begriffe „Molekularität" und „Reaktionsordnung" — Integration der Geschwindigkeitsgleichungen und Definition des Temperaturkoeffizienten — Die Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen — Kettenreaktionen.

THEORETISCHER TEIL

I. Die mechanischen Stoßgesetze.

II. Anwendung der klassischen BOLTZMANN-Statistik auf die Geschwindigkeits- und Energieverteilung in idealen Gasen.

III. Zweierstöße.

IV. Herleitung thermodynamischer Größen aus der statistischen Mechanik: Die thermodynamische Berechnung der Gleichgewichtskonstante — Zusammenhang zwischen Thermodynamik und statistischer Mechanik — Statistische Berechnung der Zustandsgrößen einfacher Moleküle.

V. Die formale Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit auf Grund der statistischen Mechanik: Unimolekulare Reaktionen — Bimolekulare Reaktionen — Energiebeziehungen — Einführung thermodynamischer Größen in den Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante.

VI. Energieübertragung bei Stößen: Zwischenmolelare Kräfte, Stoßdurchmesser und klassische Betrachtung der Energieübertragung — Zahlenwerte verschiedener Übertragungsvorgänge — Qualitative Theorien der Energieübertragung.

VII. Unimolekulare Reaktionen: Allgemeines und geschichtlicher Überblick — Die Theorie von LINDEMANN-HINSHELWOOD (Theorie I) — Die Theorie von KASSEL und von RICE und RAMSPERGER (Theorie III und II) — Die quantentheoretische Form der Theorie III — Diskussion der Theorien I und III; Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Forderungen der Theorie — Die Berechnung der Zahl der „wirksamen" Freiheitsgrade und der Stoßausbeute — Der behinderte innere Energieaustausch — Berechnungen von k_∞ auf Grund einfacher physikalischer Modelle für den unimolekularen Zerfall.

VIII. Theorie bimolekularer Reaktionen: Allgemeines — Die bimolekularen Reaktionen mit bimolekularer Rückreaktion — Die Rekombination von Atomen — Assoziationsreaktionen.

IX. Dreierstoßreaktionen: Die Anzahl der Dreierstöße — Voraussetzungen für das Auftreten einer Dreierstoßreaktion — Die Reaktionsausbeute der Dreierstöße.

X. Das wellenmechanische Bild vom Reaktionsablauf. Die Berechnung der Aktivierungsenergie: Eigenschaften der homöopolaren Bindung — Die wellenmechanische Betrachtungsweise des Reaktionsvorganges — Theorie der Aktivierungsenergie von adiabatischen Reaktionen mit 3 Atomen — Die halbempirische Methode zur Berechnung der Aktivierungsenergie von Reaktionen mit 3 und 4 Atomen — Zusammenstellung einiger Berechnungen von Aktivierungsenergien — Berechnung von Aktivierungsenergien unter Berücksichtigung eines diabatischen Reaktionsverlaufes.

XI. Wellenmechanische Berechnung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit: Veranschaulichung des Reaktionsablaufs und des Übergangszustandes im Potentialflächenbild — Aufbau der Geschwindigkeitskonstante aus Besetzungszahl, Lebensdauer und Durchgangsfaktor des Übergangszustandes — Wiedergabe der adiabatischen Reaktion von drei 1-wertigen Atomen durch eine über das Potentialgebirge gleitende Masse — Der sterische Faktor einer adiabatischen, bimolekularen Reaktion zwischen Atom und zweiatomigem Molekül, nach der „statistischen" und der „thermodynamischen Auswertung der Übergangsmethode — Berechnung der Geschwindigkeitskonstante adiabatischer, bimolekularer Reaktionen zwischen Atom und zweiatomigem

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Molekül — Theorie und Berechnung adiabatischer, bimolekularer Reaktionen zwischen 2 zweiatomigen und zwischen vielatomigen Molekülen — Weitere Anwendungen der einfachen Form der Übergangsmethode; Theorie adiabatischer, unimolekularer Reaktionen — Theorie diabatisch verlaufender Reaktionen und ihre Anwendung auf den unimolekularen Zerfall — Erweiterung der einfachen Form der Übergangsmethode. Anwendung auf Energieübertragung und Dreierstoßreaktionen — Berechtigung der Übergangsmethode. Statistische Reaktionstheorie auf wellenmechanischer Grundlage.

EXPERIMENTELLER TEIL

Einfache Reaktionen.

I. Unimolekulare Reaktionen.

A. Zerfallsreaktionen anorganischer Moleküle.

B. Unimolekulare Zerfallsreaktionen organischer Moleküle: Der Zerfall von Kohlenwasserstoffen — Der Äther-Zerfall — Der Aldehyd-Zerfall — Der Zerfall der Alkylnitrite — Der Zerfall von Para-Aldehyden — Der Zerfall einiger Ester der Form $R \cdot CH\langle^{OOCR'}_{OOCR'}$ — Der Zerfall einiger Alkylazide und -halogenide — Der Zerfall einiger aliphatischer Amine — Der Zerfall von Azoverbindungen — Der Zerfall einzelner Vertreter verschiedener Stoffklassen.

C. Umlagerungen organischer Moleküle: Cis-Trans-Umlagerungen — Racemisierungen — Sonstige innere Umlagerungen — Allgemeines über die Umlagerungen organischer Moleküle.

II. Bimolekulare Reaktionen: Bimolekulare Reaktionen zwischen Molekülen — Assoziations- und Polymerisationsreaktionen.

III. Reaktionen 3. Ordnung.

A. Chemische Reaktion zwischen 3 Molekülen.

B. Dreierstoßreaktionen: Rekombinationsreaktionen — Reaktionen zwischen Atomen und Molekülen.

IV. Atomreaktionen.

A. Austauschreaktionen: Die Reaktionen der Alkaliatome: a) Die Reaktionen des Natriums und Kaliums mit Halogenen und leichtflüchtigen, anorganischen Halogenverbindungen — b) Die Reaktionen des Natriums mit organischen Halogenverbindungen — c) Die Reaktionen des Natriums mit Dizian und Chlorzyan — Die Reaktionen des Natriums mit den Oxyden des Stickstoffs und mit Nitromethan, Äthylnitrat und Amylnitrit, die Reaktionen der H-Atome, O-Atome, N-Atome, Halogen-Atome.

B. Anlagerungsreaktionen: Anlagerungsreaktionen der H-Atome, O-Atome und Halogen-Atome.

V. Die Reaktionen einiger Radikale: Reaktionen der Radikale mit 3-wertigem Kohlenstoff — Reaktionen des „ClO“, „OH“, „HO_2“, des „NH“ und „NH_2“.

VI. Die Para⇌Ortho-Wasserstoff-Umwandlung: Allgemeine Erörterungen — Die katalytische Umwandlung — Die homogene thermische Umwandlung.

VII. Reaktionen des schweren Wasserstoffs: Entdeckung, Darstellung und einige Eigenschaften — Die Kinetik einiger Reaktionen mit schwerem Wasserstoff.

VIII. Homogene Katalyse: Das Wesen der homogenen Katalyse und die formale Darstellung der verschiedenen Reaktionstypen — Die Katalyse durch Jod — Die Katalyse durch Brom und durch Chlor — Die Katalyse durch HBr, HCl, H_2S, CH_3Br und einige andere Stoffe — Die Katalyse durch NO — Die Katalyse durch „Spuren“ von Wasserdampf.

Kettenreaktionen.

I. Allgemeine Aussagen über die Kennzeichen, Eigenschaften und formale Darstellung einer Kettenreaktion.

II. Behandlung einzelner Kettenreaktionen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

DIE CHEMISCHE REAKTION

Herausgegeben von K. F. BONHOEFFER

In der Sammlung erschienen bisher:

BAND I:

Grundlagen der Photochemie

Von

Dr. K. F. Bonhoeffer
ord. Professor und Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Leipzig

Dr. P. Harteck
ord. Professor und Direktor des Instituts für physikalische Chemie a. d. Hansischen Universität Hamburg

VIII, 295 Seiten mit 73 Abbildungen und 30 Tabellen (1933).
24,— RM., geb. 25,— RM.

Die enge Verknüpfung von Chemie und moderner Physik in der wissenschaftlichen Photochemie wird von den Verfassern in sehr anschaulicher Weise zum Ausdruck gebracht. Dem Physiker und Spektroskopiker wird das Buch sehr viel Anregungen bei der Ausführung und Deutung seiner Messungen geben, da es ihn immer und immer wieder auf die lebensnahe Beziehung seiner spektrophotographischen Aufnahmen und Berechnungen zu chemischen Elementarprozessen hinweist. Man kann die beiden Verfasser dazu beglückwünschen, dass sie das gesteckte Ziel restlos auf so engem Raum erreicht haben, und kann dem Buch trotz der schnellen Weiterentwicklung der Photochemie für lange Zeit unveränderte Aktualität voraussagen.
Physikalische Zeitschrift.

BAND II:

Diffusion u. chem. Reaktion in festen Stoffen

Von **Dr. Wilhelm Jost**
Professor an der Technischen Hochschule Hannover

VIII, 231 Seiten mit 60 Abbildungen (1937). 20,— RM., geb. 21,— RM.

Das vorliegende Buch bringt einen Überblick über die bis jetzt an Reaktionen in festen Stoffen beobachteten Erscheinungen, verschafft weitgehend Verständnis für die allgemeinen Grundlagen des Gebietes und regt damit zu quantitativen Auswertungen erhaltener Ergebnisse an. Bereits diese Vorzüge machen es somit zu einem wichtigen Rüstzeug für jeden auf dem genannten Gebiet arbeitenden Fachgenossen ...
Im 1. Kapitel sind zunächst die Gesetze der Diffusion behandelt, da für Umsetzungen in fester Phase insbesondere die Gesetze für die räumliche Ausbreitung der einzelnen Konzentrationen durch Diffusion eine überragende Wichtigkeit einnehmen. Das 2. Kapitel bringt Beobachtungen und Theorie der Fehlordnungserscheinungen in Kristallen. Im 3. und 4. Kapitel werden spezielle Vorgänge, wie Diffusions und Anlaufvorgänge, behandelt. Im letzten Kapitel werden schließlich alle übrigen Reaktionen im festen Zustand beschrieben, Untersuchungsmethoden und Ergebnisse besprochen. Ferner sind am Schluß des Buches die Stefan-Kawalkischen Tabellen sowie eine solche des Gauß'schen Fehlerintegrals aufgeführt, die bei praktischen Rechnungen sich als nützlich erweisen werden.
Man kann dem Verfasser dankbar sein, daß er mit dem vorliegenden Buch uns ein wichtiges Hilfsmittel in die Hand gegeben hat zur Untersuchung, Behandlung und Analyse des mitunter nur schwierig erfaßbaren Reaktionsmechanismus in festen Stoffen. *Chemiker-Zeitung.*

Hier hat der Verfasser sich der verdienstvollen Arbeit des Ordnens und Klärens unterzogen. Das Bändchen gibt einen vollkommenen übersichtlichen Abriß des bisher vorliegenden Materials. Es wäre zu wünschen, daß dies viele Bearbeiter angrenzender Gebiete anregen möchte, sich mit dem interessanten Gebiet der Diffusion und chemischen Reaktion im festen Zustand zu befreunden, das für Wissenschaft und Technik von großem Nutzen ist. Das Buch ist sehr zu empfehlen. *Die Naturwissenschaften.*

Als nächste Bände sind in der Sammlung „Die chemische Reaktion" vorgesehen:

Kinetik der Phasenbildung und Kristallwachstum

Von **Prof. Dr. Volmer,** Berlin

Homogene Kinetik

Experimentelle und rechnerische Grundlagen der Kinetik homogener Systeme

Von **Prof. Dr. A. Skrabal,** Graz

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Ursachen der Kontraktionsstörung der Gefäße und ihre Abgrenzung gegen die Folgen der humoralen Veränderung fehlen allerdings noch sichere Kenntnisse.

Die andere Möglichkeit, daß nämlich die Pfropfbildung in der Gefäßwunde unterbleibt, trifft für die letzte Gruppe von Blutungsneigungen zu, die ich deshalb dysthrombotisch nennen will. Ihre Formen und Ursachen sind mannigfaltig; die wichtigsten von ihnen sind in Tabelle I übersichtlich zusammengestellt. Man erkennt ohne weiteres, daß die krankhafte Störung an 3 Stellen ansetzen kann, nämlich bei den Blutplättchen, dem Thrombin und dem Fibrinogen.

Daß der Wegfall der Blutplättchen eine normale Pfropfbildung verhindert und so zur Blutungsneigung führt, entspricht nur der Natur der thrombotischen Blutstillung. Gewöhnlich ist die Gerinnungsfähigkeit des Blutes dabei ganz normal, wodurch auf indirekte Weise bestätigt wird, daß die Blutplättchen die Gefäßwunde verschließen und in dieser Funktion durch Fibrin im allgemeinen nicht zu ersetzen sind.

Beim Mangel an Thrombin oder Fibrinogen ist aber nicht nur die Gerinnungszeit, sondern auch die Blutungszeit verlängert und dementsprechend besteht die Gefahr lebensbedrohender Blutungen aus Wunden. Das ist nun aus dem anatomischen Bild der Blutstillung nicht verständlich; denn eine Mitwirkung humoraler Kräfte findet im Bau des Gefäßverschlußpfropfes keinen direkten Ausdruck. Bei einem Teil dieser Zustände kann man die Mitwirkung von Plättchenmangel oder eines vaskulären Faktors mit Sicherheit ausschließen. Die Gruppe der humoralen Diathesen wird also vom Parallelismus der Blutungs- und Gerinnungszeit beherrscht.

In einer Würdigung der Blutungs- und Gerinnungszeit hat Morawitz (1) schon darauf hingewiesen, daß die Blutstillung bei normaler Gerinnung nicht ohne Plättchen, aber bei normaler Plättchenzahl auch nicht ohne Gerinnung besorgt werden kann. Da aber Blutplättchen und nicht Fibrinfäden die Gefäßwunden verschließen, kann man aus diesen Verhältnissen nur einen Schluß ziehen: daß nämlich die Fibringerinnung nicht in selbständiger Form, sondern durch eine Einwirkung auf die Plättchen zur Blutstillung beiträgt. Es liegt nahe, sich die Rolle des Fibrins als eines Agglutinins der Plättchen vorzustellen. Bevor diese Möglichkeit erörtert wird, soll jedoch auch die Abscheidungsthrombose hinsichtlich ihrer gerinnungsphysiologischen Bedingungen betrachtet werden, was zu ähnlichen Folgerungen führen wird, wie sie eben für die Plättchenagglutination der Blutstillung gezogen werden mußten.

II. Die Thrombose.

Die Bedeutung des Fibrins für die Thrombusbildung ist Gegenstand eingehender morphologischer Untersuchungen gewesen, die im folgenden zunächst erörtert werden sollen. Ähnlich wie bei den Blutstillungsvorgängen stehen die hierbei erhobenen Befunde in einem gewissen Gegensatz zu den anschließend zu besprechenden experimentellen und klinischen Tatsachen. Jede Theorie der Thrombose wird versuchen müssen, beiden Tatsachengruppen Rechnung zu tragen. Um eine unnötige Breite zu vermeiden, soll nur die sogen. spontane Fernthrombose gemeint sein, wenn im folgenden von Thrombose schlechthin gesprochen wird. Als zweite Krankheit nach Operationen, Infektionen u. dgl. ist sie die häufigste und ärztlich wichtigste Form; sie tritt in Venen auf, die keine groben traumatischen oder infektiösen Veränderungen erlitten haben.

In den verschiedenen Teilen eines größeren Venenthrombus sind die Entstehungsbedingungen naturgemäß ungleich. Der Anfangs- oder Kopfteil wächst im strömenden Blut heran, bis er die Lichtung verschließt. Dadurch wird eine tote, strömungslose Gefäßstrecke geschaffen, innerhalb welcher das Blut einfacher Gerinnung verfällt und so den Schwanzteil bildet. Für die Erkennung der Pathogenese ist demgemäß nur der feinere Bau des zuerst entstandenen, also des Kopfteils, von Interesse. Seit den Untersuchungen Aschoff's und anderer weiß man, daß feine Balkenzüge, die aus zusammengesinterten Blutplättchen bestehen, den Grundstock des Kopfteils bilden. In die Lücken ihres Balkenwerkes sind die übrigen geformten Bestandteile des Blutes und meist auch Fibrinfäden eingelagert (Fig. 1 und 2).

Sowohl die Lokalisation wie der korallenstockartige Bau der Thromben wurden von Aschoff in überzeugender Weise auf die Einflüsse der Blutströmung zurückgeführt. Die besten Bedingungen zu einem innigen Kontakt der Blutplättchen sind an Stellen mit plötzlicher Stromverlangsamung und Wirbelbildung gegeben. Die Plättchenverklebung erscheint als der Grundvorgang der Thrombose, der dem gestaltgebenden und kausal bedeutenden Einfluß hämodynamischer Verhältnisse unterliegt; die Fibringerinnung ist bei solcher Betrachtungsweise nur eine belanglose Folge des Plättchenzerfalles.

Gegen Aschoff's Lehre ist der Einwand erhoben worden, daß sie das Haften des Thrombus

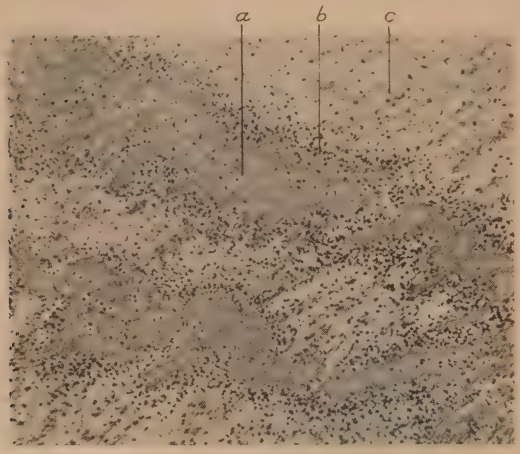


Fig. 1. Aus einem frischen Abscheidungsthrombus (bei gewöhnlicher Hämatoxylin-Eosin-Färbung). a = körnige agglutinierte Plättchenmassen, b = randständige Leukozytenanhäufung, c = das Fibrinnetz zwischen den Plättchenbalken mit eingeschlossenen Erythrozyten (120fach vergrößert).

Fig. 2. Das gleiche Objekt wie Fig. 1 bei Fibrinfärbung. a = die von sichtbarem Fibrin ganz freien Plättchenbalken, b = dichter Fibrinrand der Plättchenmassen, c = Fibrinnetz mit eingeschlossenen Erythrozyten (120fach vergrößert).

an der Gefäßwand nicht verständlich mache: „An der Möglichkeit des Haftens hängt aber, ganz allein an ihr, die Frage der Thrombose. Es muß erklärt werden, weshalb die ersten Massen an der Wand festgehalten werden, mit ihr innig zusammenhängen. Alles spätere ist dann leicht verständlich, der Bau des Thrombus ist eine rein sekundäre Angelegenheit" (Ribbert, loc. cit. S. 2270). Verschiedene Befunde sind dahin ausgelegt worden, daß die Gefäßwand an der Bildung des Thrombus beteiligt ist. Leichte Wandveränderungen in Gestalt von Phlebosklerose, Endothelverfettung usw. (Ritter) können aber nicht von Bedeutung sein, „da man sie so oft voraussetzen muß, ohne daß eine Thrombose die Folge gewesen wäre" [Aschoff (2), S. 358]. Der gleiche Einwand trifft die von Dietrich beschriebenen Verklumpungen der Endothelkerne in Venen, wie v. Lucadou gezeigt hat.

Nach Ansicht mehrerer Untersucher soll eine homogene Fibrinmembran die Gefäßwand mit den Plättchen verbinden. Diese Ansicht stützt sich zunächst auf ältere Beobachtungen von Laker und Gutschy, welche Eiweißmembranen auf Glas oder an Hollundermarkplättchen darstellten, wenn sie daran befindliches frisches Blut mit Magnesiumsulfatlösung abspülten. Klemensiewicz bezeichnet es daraufhin als unrichtig, daß „die erste Ausscheidungsform des Fibrins Fasern oder Fasernetze seien". Tatsächlich lassen sich solche Membranen aber auf gleiche Weise auch aus Serum herstellen und sind reversible Eiweißfällungen (Tannenberg), so daß ihnen keine spezifische Beziehung zur Gerinnung zuzusprechen ist. In den schönen Vitalbeobachtungen experimenteller Thrombose findet Klemensiewicz, wie er selbst sich ausdrückt, „indirekte Beweise für die Ausscheidung einer gallertigen Masse aus der Blutflüssigkeit an der Verletzungsstelle der Gefäßwand" (S. 385). Jedoch hat Klemensiewicz das „gallertige Faserstoffhäutchen" nicht direkt beobachtet, sondern seine Gegenwart eben nur erschlossen. Schließlich beschreibt Dietrich bei menschlichen Infektionen „Abscheidungen an der Intima, die dem homogenen Fibrinhäutchen gleichen"; v. Lucadou konnte nachweisen, daß solche homogene Randgerinnungen eine regelmäßig anzutreffende Form postmortaler Blutveränderung sind. Untersucht man sorgfältigst die allerersten Stadien experimenteller Thrombose, so läßt sich histologisch keinerlei fibrinöse Endothelauflagerung finden [Apitz (1)]. Vielmehr haften die losen Ketten der verklebten Plättchen im mikroskopischen Bilde direkt den Endothelien an.

Es muß also festgestellt werden, daß ein direkter, morphologischer Nachweis der Mitwirkung von Fibrin an der ersten Entstehung des Thrombus nicht erbracht worden ist. Natürlich bleibt dann immer noch die Möglichkeit offen, daß eine molekulare Adsorptionsschicht doch eine ähnliche Rolle bei der Thrombusgenese spielen könnte, wie sie Dietrich dem homogenen Fibrinhäutchen zugewiesen hat. Ein solcher Vorgang, der mit anderen Hilfsmitteln sehr wahrscheinlich zu machen ist, läßt sich aber mit den

derzeitigen histologischen Methoden leider nicht erfassen. Als morphologisch gesichert ist also festzuhalten, daß die Plättchenabscheidungen der Thrombose unter dem gestaltgebenden Einfluß der Blutströmung entstehen, feste, an der Wand verankerte Strukturen bilden und sichtbares Fibrin nicht als primären Baubestandteil enthalten.

Selbst wenn das Endothel bei der Thrombose von Fibrin überzogen wäre, könnte man sich damit zwar die Bildung eines teppichartigen Belages mit Blutplättchen erklären, nicht aber den ganzen, die Lichtung verschließenden Plättchenaufbau. Was der morphologische Befund unerklärt läßt und was andererseits den Schlüssel zum Verständnis des Thromboseproblems enthält, ist neben dem Haften des Thrombus vor allem die Agglutination der Plättchen untereinander; denn „die Thrombose ist ein Blutphänomen, kein Endothelphänomen" [Aschoff (4), S. 29]. Über die Bedingungen der Agglutination erhält man aus einigen klinischen und experimentellen Befunden wichtige Aufschlüsse.

Eberth und Schimmelbusch (2), welche durch ihre klassischen Kreislaufuntersuchungen viel zur Würdigung der Plättchen in der Thrombogenese beigetragen haben, nahmen bekanntlich eine „visköse Metamorphose" der Plättchen an, wie vor ihnen schon Bizzozero. Bei leichten Schädigungen sollten die hinfälligen Gebilde klebrig werden und deshalb agglutinieren, nachdem sie sich durch die besonderen Kreislaufverhältnisse nahe der Gefäßwand angesammelt hatten. Nach allgemeiner Erfahrung zeigen jedoch die Plättchen in gerinnungshemmenden Lösungen oder in wässeriger Aufschwemmung keine besondere Neigung zur Verklebung. Jürgens (3) fand es sogar ausgesprochen schwer, ihre Agglutination mit Hilfe der verschiedensten Substanzen herbeizuführen.

Daher hat sich jetzt recht allgemein [Roskam, Morawitz, Jürgens (3) u. a.] die Auffassung durchgesetzt, daß die Plättchen nicht agglutinieren, weil ihre Substanz sich verändert, sondern weil das Plasma auf sie einwirkt. Über die Art dieser Wirkung gehen die Meinungen allerdings auseinander. Roskam denkt an eine Art Opsonisation der Plättchen, also einen feinsten Oberflächenniederschlag von Plasmaglobulinen, möglicherweise Fibrinogen. Morawitz (3) erwog in seiner letzten Äußerung zu der Frage das Vorkommen spezifischer „Plättchenagglutinine", die dem Thrombin vielleicht genetisch nahestünden. Eine physikalisch-chemische Erklärung der Plättchenverklebung versuchten Starlinger und Sametnik zu geben. Nur mit dieser letzteren Theorie, die sich mit neuerdings geäußerten Anschauungen Tannenberg's ungefähr deckt, will ich mich auseinandersetzen, weil sie experimentell begründet wurde und auf den ersten Blick recht bestechend ist.

Die beschleunigte Blutkörperchensenkung beruht bekanntlich auf einer Spontanagglutination der Erythrozyten in ihrem Plasma. Sie wird von Höber, Fahraeus u. a. auf eine Zunahme des Serumglobulins und Fibrinogens zurückgeführt. Man vermutet, daß diese Eiweißkörper das Albumin entsprechend dem Umfange, in dem sie vermehrt sind, aus der Adsorptionshülle der Erythrozyten verdrängen, dadurch deren negative Ladung und Suspensionsstabilität herabsetzend.

Als Ursache der Agglutinationsneigung der Plättchen bei Thrombotikern möchte nun Starlinger auch eine derartige Ladungsverminderung annehmen. Allerdings wird in vitro kein durchgehender Parallelismus zwischen der Spontanagglutination der Plättchen und der Erythrozyten gefunden, „indem zwar im Plasma schnellsenkender Blutproben häufiger eine spontane Plättchenagglutination beobachtet wird als im langsam senkenden, immerhin aber, wenn auch selten, ein umgekehrtes Verhalten zur Beobachtung kommt. Schließlich sei hervorgehoben, daß die meisten Blutplasmen überhaupt keine Spontanagglutination aufweisen" (Starlinger S. 1270).

Die zu Starlinger's Theorie gehörige Veränderung des Eiweißspektrums, welche also gleicher Art wie bei Beschleunigung der Erythrozytensenkung sein müßte, wurde von ihm gemeinsam mit Winands nachgewiesen. Heußer und Hueck haben die gleichen Verschiebungen des Eiweißgehalts in allen postoperativen Plasmen, Trautwein bei allen entzündlichen Vorgängen angetroffen. Da nur in einem kleinen Bruchteil dieser Leiden Thrombosen auftreten, fehlt dem Befund, wie Trautwein hervorhebt, die spezifische Beziehung zur Thrombose.

Ferner hat Starlinger gezeigt, daß man durch Entladung mit Lanthannitrat die Blutplättchen, ähnlich wie Erythrozyten, tatsächlich zur Agglutination bringen kann. Die Verklumpung wird aber erst bei eiweißfällenden Konzentrationen des Salzes deutlich. Das muß allerdings schwere Zweifel erwecken, ob es sich überhaupt um echte Agglutination handelt; denn erfahrungsgemäß werden in eiweißhaltigen Substraten etwa vorhandene Partikel schon in den ersten Stadien einer irgendwie bewirkten Eiweißfällung mit niedergerissen.

Schließlich ist zu betonen, daß die spontan gebildeten Agglutinate der Erythrozyten und auch der Blutplättchen sich durch leichte mechanische Eingriffe wieder zerteilen lassen. Während des Lebens kann man Erythrozytenagglutination im stehenden oder wenig bewegten Blut beobachten (Fahraeus); kommt die Strömung wieder in Gang, so lösen sich die Blutkörperchen alsbald voneinander. Dagegen ist aber die Plättchenverklebung bei Thrombose irreversibel und findet im strömenden Blut, bei oft erheblicher mechanischer Agitation des Gefäßinhaltes, statt.

Wenn man sich auch vorstellen kann, daß die Bildung von Plättchenthromben durch eine Verminderung ihrer elektronegativen Ladung begünstigt wird, so kann diese Veränderung doch nicht die eigentliche Ursache der Thrombenbildung sein. Es geht nicht an, einen reversiblen Vorgang, der bei zahlreichen Leiden fast die Regel ist, als die maßgebliche Ursache eines irreversiblen zu betrachten, der nur einen kleinen Prozentsatz dieser Patientengruppen betrifft.

Ein weiterer Weg, die Plättchenagglutination als plasmatisches Phänomen zu verstehen, wird durch die schon dargelegten Verhältnisse bei der thrombotischen Blutstillung nahegelegt. Nachdem dort die Bedeutung rein humoraler, die Gerinnung betreffender Einflüsse zutage liegt, fragt es sich, wieweit parallele Beobachtungen bei Thrombose vorliegen.

Bei der zentralen Stellung der Blutplättchen im Thrombosegeschehen ist es leicht verständlich, daß ihre Verminderung bei Thrombopenie ein Ausbleiben von Thrombosen, ihre Vermehrung bei manchen Formen der Polyzythämie eine Thrombophilie [Jürgens (2)] zur Folge hat. Was die Folgen des Fibrinogen- oder Thrombinmangels betrifft, so ist bekannt, daß bei degenerativ-parenchymatösen Lebererkrankungen des Menschen Thrombosen „so gut wie niemals" (Starlinger) vorkommen.

Die experimentelle Thrombenbildung unterliegt gleichfalls dem Einfluß der Gerinnungsfähigkeit des Blutes. Es ist in zahlreichen Versuchen festgestellt worden, daß die Ätzthrombose der Versuchstiere bei Einspritzung gerinnungshemmender Mittel (meist Hirudin) stark verringert oder aufgehoben wird. Anfängliche Widersprüche in den Ergebnissen lassen sich auf zwei Fehlerquellen zurückführen: erstens ist die genaue Verfolgung der Gerinnungszeit während der Versuchsdauer erforderlich, um auch wirklich die völlige spontane Ungerinnbarkeit während des ganzen Versuches zu garantieren. Zweitens ist aber selbst bei vollständiger Aufhebung der spontanen Gerinnungsfähigkeit damit zu rechnen, daß die gerinnungshemmenden Mittel keinen absoluten Schutz gegen neu hinzukommende gerinnungserregende Einflüsse bieten. So läßt sich ja auch ein Heparin- oder Hirudinplasma durch starken Thrombinzusatz zur Gerinnung bringen. Bei der Gefäßwandätzung zur Thrombenerzeugung kann also genügend Thrombokinase freigemacht werden, um geringe Thrombinwirkung und damit eventuell auch Thrombose zu erlauben. Aber auch unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse hat sich zeigen lassen, daß die experimentelle Thrombose von der Gerinnbarkeit des Blutes eindeutig abhängig ist [Apitz (1), dort weiteres Schrifttum]. Mit neuer Methodik haben Best und Mitarbeiter die experimentelle Thrombenbildung um Fremdkörper im strömenden Blut mikroskopisch beobachtet und sogar kinematographisch festgehalten. Auf dem gleichen Wege konnten diese Untersucher die Thromboseverhütung durch Heparin bestätigen.

Was die Rolle humoraler Vorgänge bei der Thrombenbildung betrifft, so ist die Parallele zur Blutstillung also vollkommen. Durch die morphologische Untersuchung ist Fibrin allerdings nicht als primärer Baubestandteil der Thromben nachzuweisen. Trotzdem ist das Gerinnungsvermögen des Plasmas Voraussetzung, daß Thromben gebildet werden können. Man kommt auch bei der Betrachtung der Thrombose notwendig zur Folgerung, daß ein amorphes Fibrin als das unsichtbare Verklebungsmittel der Blutplättchen wirkt. Mit den Grundgedanken der Thromboselehre von Dietrich, Morawitz[1]) und Lenggenhager steht eine solche Annahme insoweit in Übereinstimmung, als auch diese Forscher der Fibrinbildung einen bestimmenden Einfluß bei der Thrombose zuschreiben.

III. Profibrin und Plättchenagglutination.

Der Hauptbeitrag, den das Blut beim Verschluß von Gefäßwunden und bei der Entstehung von Abscheidungsthromben leistet, ist also die Agglutination seiner kleinsten Formbestandteile, der Blutplättchen. Die Untersuchung dieses Vorganges führt zu dem eigenartigen Dilemma, daß man morphologisch nicht, gerinnungsphysiologisch unbedingt einen ursächlichen Zusammenhang mit der Fibringerinnung nachweisen kann. Allerdings ist diese Feststellung nur solange widerspruchsvoll, als man erst dann von Gerinnung

[1]) In seiner letzten Äußerung (3) hat Morawitz allerdings seine frühere Auffassung widerrufen.

sprechen will, wenn die Fällung des Fibrins mikroskopisch sichtbar zu machen ist. Die Berechtigung eines solchen Vorgehens muß jedoch angezweifelt werden, wenn man die Forschungsergebnisse über ein eng verwandtes Problem der Serologie berücksichtigt, nämlich über die Beziehung zwischen serologischer Agglutination und Präzipitation.

Bekanntlich sind die Präzipitine und Agglutinine zwei Hauptvertreter der verschiedenen Antikörperarten. Es sind Stoffe, die mit einem gelösten Antigen ausflocken (d. i. präzipitieren) bzw. die Verklebung (d. i. Agglutination) suspendierter Antigenteilchen herbeiführen. Seit dem Vorgange von Paltauf, Kraus und Dean wird allgemein angenommen, daß Präzipitation und Agglutination nur verschiedene Wirkungen des gleichen Antikörpers sind. Im Falle der Präzipitation fällt das Antigen-Antikörper-Gemisch als freie Flockung aus; im Falle der Agglutination werden die Antigenpartikel durch eine Oberflächenfällung des Antikörpers untereinander verkittet. Diese unitarische Anschauung von der Natur der Antikörper ist nun niemals durch direkte mikroskopische Beobachtung bewiesen worden; einem solchen Nachweis hätten sich derartige molekularschichtige Vorgänge entzogen. Vielmehr war man berechtigt, aus Adsorptionsversuchen u. dgl. die Natur der Agglutination als „unsichtbare Präzipitation" indirekt zu erschlie-

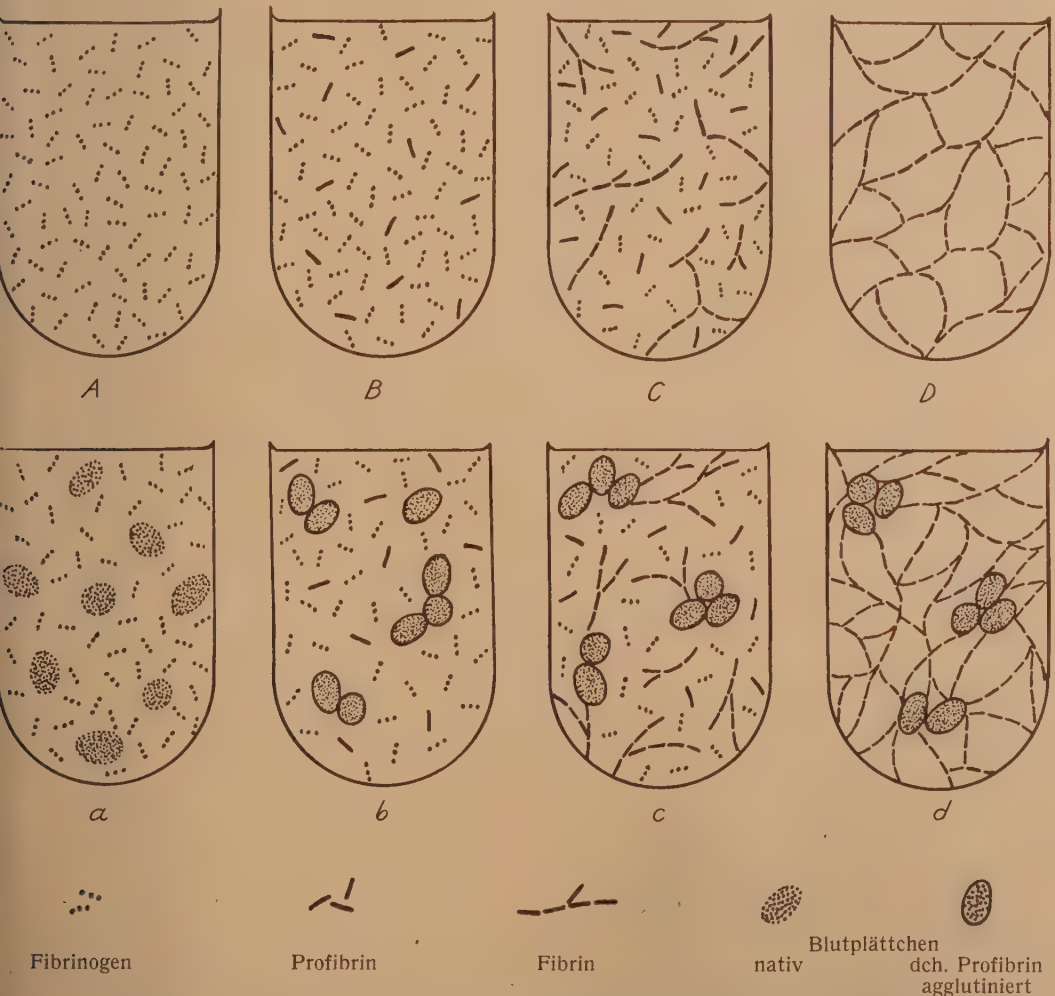


Fig. 3. Obere Reihe: Schematische Darstellung des Gerinnungsvorganges. Untere Reihe: Schema des gleichen Gerinnungsablaufes in Gegenwart von Blutplättchen. Einzelheiten im Text.

ßen. Für das Studium der Plättchenagglutination gewinnt man daraus die Einsicht, daß es morphologisch nicht faßbare Formen der Eiweißfällung gibt, und ferner, daß durch solche Fällungen eine Agglutination von Teilchen herbeigeführt werden kann.

Der Übertragung solcher Anschauungen auf die Plättchenverklebung stand bislang eine Fassung des Fibrinbegriffes entgegen, die sich als zu eng begrenzt erwiesen hat. Die Meinung war allgemein verbreitet, daß Fibrin unter physiologischen Verhältnissen vollständig unlöslich sei, wie auch, daß es durch nadelförmige oder fädige Fällung charakterisiert sei. So war es von Wichtigkeit festzustellen, ob Fibrin nicht auch in echter oder kolloider Lösung vorkommt, und in welchen anderen Formen seine Fällung verlaufen kann. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen [Apitz (5, 6, 7)] soll im folgenden berichtet werden, soweit sie für das Problem der Plättchenagglutination von Belang sind.

In einem gerinnenden Substrat gehen Veränderungen vor sich, von denen uns hier vor allem die unsichtbaren kolloiden Zustandsänderungen des Fibrinogens beschäftigen sollen. Die Hauptphasen dieser Vorgänge sind in dem Schema der Fig. 3 (Reihe A bis D) zur Darstellung gebracht. Dabei wird angenommen, daß A den Zustand einer Fibrinogenlösung wiedergibt, welcher eben Gerinnungsferment zugesetzt worden ist. Die folgenden Zeichnungen stellen dann die fortschreitenden Veränderungen der Fibrinogenlösung unter dem Einfluß von Thrombin dar, welche schließlich zu der vollständigen Umwandlung in Fibrin in fädig-netziger Anordnung (D) hinführen.

Es ist angenommen, daß in C schon die ersten Stadien fädiger Fällung ablaufen. In der restlichen Lösung von C und im Glase B sind außerdem Veränderungen des Fibrinogens dargestellt, welche mit dem freien Auge oder dem Mikroskop nicht wahrzunehmen sind. Um sie zu erkennen, muß man sich einiger Hilfsmittel bedienen. Durch Neutralisation des Thrombins wird das Fortschreiten der Gerinnung aufgehalten, durch Vermehrung des Kochsalzgehaltes eine größere Stabilität der neu aufgetretenen Eiweißkörper erreicht. So gelingt es, die Übergangsstadien in B und C gewissermaßen zu fixieren und einer genaueren Untersuchung zugänglich zu machen.

Die besonderen Eigenschaften, welche Lösung B von Lösung A unterscheiden, die also nach Einwirkung von Thrombin auftreten, bevor noch Fibrin ausgefallen ist, betreffen zunächst die Löslichkeit. In Fig. 4 sind die Eiweißfällungen

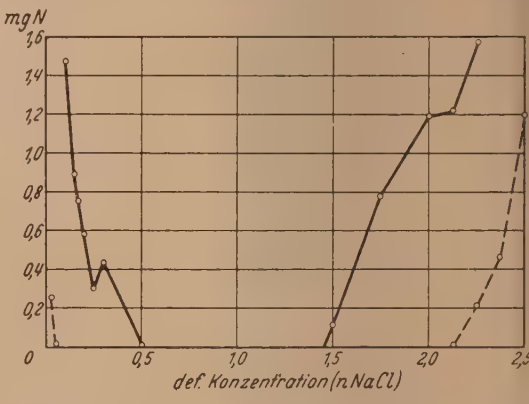


Fig. 4. Löslichkeitsverlust einer Fibrinogenlösung unter dem Einfluß von Thrombin. Die gestrichelte Kurve entspricht etwa dem Gefäß A, die ausgezogene B in Fig. 3. Auf der Abszisse ist die jeweilige Kochsalzkonzentration, auf der Ordinate die Menge des ausgefallenen, also unlöslichen Eiweißanteils eingetragen.

eines Versuchs graphisch dargestellt, welche bei verschiedenem Salzgehalt aus A bzw. B entstehen. Man erkennt, daß infolge der Thrombinwirkung die Löslichkeit des Fibrinogens stark vermindert wird. Wird der Kochsalzgehalt der Lösung vermehrt oder unter ein gewisses Maß herabgesetzt, so erfolgt frühere und stärkere Niederschlagsbildung als bei nativem Fibrinogen. Wenn der leicht fällbare Eiweißanteil einer solchen Lösung entfernt und die restliche Flüssigkeit untersucht wird, so zeigt sie die Löslichkeit des gewöhnlichen unbehandelten Fibrinogens. Daraus geht hervor, daß sich im Glase B tatsächlich zwei verschiedene Eiweißkörper befinden, wie es die schematische Zeichnung andeutet, erstens noch unverändertes Fibrinogen, zweitens ein weniger löslicher und labiler Eiweißkörper, den ich „Profibrin" genannt habe. Dieser Stoff ist also ein Vorläufer des Fibrins; er konnte in allen daraufhin untersuchten Gerinnungssystemen nachgewiesen werden. Solange die Gerinnung andauert, findet sich im gerinnenden Substrat auch Profibrin, wie im Schema der Fig. 3 C zum Ausdruck gebracht wird.

Einige weitere Eigenschaften des Profibrins geben über sein Verhältnis zum Fibrin einerseits, zum Fibrinogen andererseits Aufschluß. Seine chemische Identität mit Fibrin geht aus folgendem hervor: Stellt man nach einer Profibrinfällung durch Veränderung des Salzgehaltes die ursprüngliche Salzkonzentration wieder her, so löst sich der vorher doch flüssige Stoff nicht wieder, auch nicht einmal in Spuren; er hat also die Unlöslichkeit des Fibrins angenommen. Bei

ungefähr physiologischem Salzgehalt fällt Profibrin innerhalb von längstens 30 Minuten spontan aus, ohne daß weiterer Thrombinzusatz erforderlich ist. Auch diese Flockung ist naturgemäß irreversibel. Mithin war das Profibrin nicht echt, sondern höchstens kolloid gelöst. Schließlich wird die Beziehung zwischen Fibrin und Profibrin noch durch die Eigenschaften solchen Fibrins deutlich gemacht, das in Gegenwart von Oxalaten entstanden ist. Dasselbe ist nämlich im Gegensatz zu gewöhnlichem Fibrin wieder löslich und nimmt bei seiner Wiederlösung die sämtlichen Eigenschaften des Profibrins an. Aus all dem ergibt sich, daß Profibrin nur eine andere Erscheinungsform des Fibrins, aber kein chemisch davon verschiedener Körper ist.

Dagegen sind Fibrinogen und Profibrin offenbar chemisch verschieden. Dafür spricht schon, daß es unter keinen Umständen möglich ist, die Verwandlung des Fibrinogens in Profibrin rückgängig zu machen. Die Art der dabei ablaufenden irreversiblen Veränderung erhellt aus einem Vergleich der Gerinnung mit verschiedenen Denaturierungsarten des Fibrinogens. Man findet eine überraschende Übereinstimmung, welche nicht nur das Auftreten und die Eigenschaften einer kolloid gelösten Zwischenstufe, sondern auch die Kinetik des Umwandlungsvorganges betrifft, wie besonders am Beispiele der Hitzedenaturietung gezeigt werden konnte [Apitz (6)]. Ebenso wie nun die Zwischenstufe der Hitzedenaturierung, das „Hitzeprofibrin", schon irreversibel verändert, wenn auch noch nicht ausgeflockt ist, ebenso muß man aus den angeführten Übereinstimmungen schließen, daß auch im Profibrin der Gerinnung jener entscheidende Schritt chemischer Natur bereits getan ist, der nicht mehr in Richtung auf das native Fibrinogen rückgängig zu machen ist.

Die Rolle des Thrombins bei den beiden Vorgängen der Bildung und der Flockung des Profibrins steht mit der eben geäußerten Auffassung in guter Übereinstimmung. Während die Entstehung des Profibrins direkt von der Menge und Wirksamkeit des vorhandenen Thrombins abhängt, ist zum eigentlichen Fällungsvorgang Thrombin völlig entbehrlich. Demnach führt die Thrombinwirkung zu einem kolloid gelösten, chemischen Umwandlungsprodukt des Fibrinogens, dessen Ausfällung unter physiologischen Verhältnissen ein automatischer Vorgang ist.

In der ersten Untersuchung über Profibrin wurde gezeigt, daß sich im eben gebildeten Profibrin eine fortschreitende Löslichkeitsverminderung abspielt; dieselbe wurde „Reifung" genannt. Aus den Erfahrungen mit stark salzhaltigen Lösungen wurde damals geschlossen, daß zur Reifung Thrombin erforderlich sei. Inzwischen hat sich bei der Untersuchung in physiologischen Medien (Apitz und Thelen) ergeben, daß die Reifung bis zur völligen Flockung auch ohne weitere Thrombinwirkung stattfinden kann. Man darf also die in Fig. 4 dargestellten Ergebnisse nicht so auslegen, als gebe es feste und gesetzmäßige Löslichkeitsverhältnisse für Profibrin. Vielmehr ist der einmal gebildete Stoff ohne weitere äußere Einwirkung in einer fortschreitenden inneren Umwandlung, eben der Reifung, begriffen, wodurch der Übergangscharakter der Substanz besonders betont wird. Der spontane, nicht durch Thrombin bedingte Charakter des fortschreitenden Löslichkeitsverlustes berechtigt anderseits dazu, die Grenze zwischen den beiden Unterabschnitten der Fibrinbildung jetzt noch schärfer zu ziehen, als es damals möglich war: Die Umwandlung des Fibrinogens in Profibrin ist irreversibel, chemischer Natur und thrombinabhängig; die Fällung des Profibrins als Fibrin ist dagegen unter Umständen reversibel, kolloider Natur und tritt spontan ein.

Die Gesetzmäßigkeit, mit welcher die Fibrinbildung über eine kolloide Zwischenstufe führt, ist im Bereiche kolloidchemischer Vorgänge nicht ohne Parallele. Man kann die Profibrinbildung mit jener, oft sehr bedeutenden Verzögerung der Gelbildung vergleichen, welche als Hysterese bekannt ist. Will man anderseits die Gelnatur des Fibrins nicht gelten lassen und mehr im Sinne Stübel's den Vergleich mit einer Kristallisation aus übersättigter Lösung ziehen, so kann man Profibrin auch als metastabiles, vor der Fällung stehendes Fibrin ansehen. Ein wirklicher Gegensatz zwischen beiden Betrachtungsmöglichkeiten dürfte schon deswegen nicht bestehen, weil die Verzögerung sowohl der Gelbildung wie der Kristallisation zu einem ganz ähnlichen Zustand der Labilität führt, welcher auch das Profibrin kennzeichnet.

So sind profibrinhaltige Substrate in höchstem Maße gegen Fremdstoffe empfindlich. Viele Beobachtungen sind im Schrifttum verstreut und lassen sich auch täglich beim Beobachten des Gerinnungsvorganges sammeln, welche nur so zu erklären sind. Z. B. sieht man die ersten Fibrinfäden gewöhnlich an kleinen Verunreinigungen, Luftbläschen, der Glaswand usw. aufschießen.

Diese Empfindlichkeit gibt sogar die Grundlage für einen einfachen und recht zuverlässigen Nachweis des Profibrins. Fügt man nämlich Suspensionen adsorbierender Stoffe, wie Kaolin, Bariumsulfat, Tierkohle usw., zu einer zu prüfenden Lösung, so werden die Teilchen in kürzester Zeit agglutiniert und sinken auf den Boden des Gefäßes, weil an ihrer Oberfläche die sonst noch länger hinausgezögerte Fibrinbildung sogleich einsetzt.

Die hier gegebene Darstellung des Gerinnungsvorganges stellt keineswegs eine neue, kolloidchemische Gerinnungstheorie dar. Vielmehr steht sie in voller Übereinstimmung mit den gesicherten Ergebnissen der Gerinnungsphysiologie, wie sie von Wöhlisch (2) vertreten werden. Die kolloidchemischen Vorgänge sind lediglich abhängige Folgeerscheinungen der ihrem Wesen nach chemischen Thrombinwirkung. Ein Vergleich der zeichnerischen Schematisierung der Fig. 3 mit derjenigen, die Fischer und Hooker (Fig. 65) von einem rein kolloiden Fällungsvorgang gegeben haben, macht das deutlich. Beim rein kolloiden Vorgang wird die Verteilung der Substanz im Medium verändert, bei der Gerinnung aber ist es die Substanz selbst, die umgewandelt wird.

Soll der Nachweis des kolloid gelösten Fibrins für die Frage der Plättchenagglutination einen Gewinn bedeuten, so muß weiter gezeigt werden, daß Profibrin nicht notwendig und regelmäßig als fädig-netziges Fibrin ausfällt, sondern auch anderer Umwandlungsformen fähig ist. Gerade dem pathologischen Histologen fällt es leicht, an den Gerinnungen bei krankhaften Vorgängen die tatsächliche Vielgestaltigkeit des „Fibrins" anschaulich zu machen. Dazu kommen viele ähnlich zu verwertende experimentelle Erfahrungen. An solchen Beispielen lassen sich wenigstens 4 Formen der Fibringerinnung unterscheiden, die als Präzipitation, Gelatinierung, Koazervation und Agglutination bezeichnet werden können. Die wechselnde Beschaffenheit des natürlichen Milieus wird dafür maßgebend sein, welche dieser Fällungsformen tatsächlich eintritt. Die Bedeutung akzidenteller Faktoren ist dabei sicher ebenso groß wie bei den Konkrementbildungen, deren Entstehung aus kolloiden Vorstufen und deren Milieuabhängigkeit von Schade in so schöner Weise dargelegt wurde.

Ein flüssiges Endprodukt befindet sich unter den aufgezählten Formen der Fibringerinnung nicht. Es gibt zwar eine Reihe von Vorgängen, bei denen unter dem Einfluß des Thrombins das Fibrinogen verschwindet, ohne als Fibrin in Erscheinung zu treten, so die sogenannte negative Phase, das Ungerinnbarwerden des Pleurablutes und mancher Arten von Leichenblut. Dabei scheint, ebenso wie bei der echten Fibrinolyse, ein Stoff zu entstehen, der dem Fibringlobulin nahesteht, durch Thrombin nicht weiter beeinflußbar und gegen Hitze und Salze resistenter als Fibrinogen ist. Aus diesen Eigenschaften geht aber hervor, daß es sich hier um tiefgreifende chemische Unterschiede vom Fibrin und Profibrin und nicht nur um eine Spielart der kolloiden Zustandsformen des Fibrins handelt. Dies dunkle Gebiet der Fibrinogenumwandlungen unter Thrombineinfluß, welches von ziemlicher Bedeutung für die Pathologie und Physiologie der Gerinnung sein dürfte, bleibt also bei der folgenden Erörterung der kolloiden Zustandsformen des Fibrins außer Betracht.

Im Gewebsschnitt wird die klassische, nadelförmige Fibrinausfällung selten beobachtet, die Stübel als Ausdruck der Kristallisation angesehen und auch Kitamura genau beschrieben hat. Man sieht die einzelnen Fibrinnadeln dann gewöhnlich büschel- oder strahlenförmig um ein Gerinnungszentrum angeordnet (Fig. 6); diese „Fibrinsterne" hat Zenker wohl als erster beschrieben[2]). Meist bildet das frei präzipitierte Fibrin aber ein fest zusammenhängendes Netzwerk. Wo sich die einzelnen Fäden berühren, also an den Netzknoten, sieht man kräftige Auftreibungen der Fäden, die als Ausdruck von Verschmelzungsvorgängen gedeutet werden können.

Im Vergleich zur Präzipitation ist die tropfige Entmischung oder Koazervation ein seltenes Ereignis. Man begegnet ihr am ehesten noch im Blut der Hirngefäße oder nach Verbrennungen (Zinck), wobei es allerdings fraglich ist, ob es sich um intravitale Ausscheidungen handelt. Das Fibrin nimmt dann die Form schöner runder Kugeln an (Fig. 5), deren halbflüssige Beschaffenheit sich durch gelegentliches Zusammenfließen benachbarter Kugeln verrät. Die kugeligen Gebilde färben sich mit Azan und nach Masson hellrot, also wie Fibrin, nach Weigert ist die Fibrinfärbung etwas unregelmäßig. In ihrem Zentrum sah ich in einem Falle typische Fibrinsterne entstehen (Fig. 6). Die so entstehenden Bilder gleichen ganz der kristallinischen Ausfällung des Cholesterins in den Kugeln der tropfigen Entmischung, welche Schade beschrieben hat. Die innere Verwandtschaft der kugeligen und kristallinen Ausfällung wird dadurch, in Überein-

[2]) Häufig bilden nekrotische Kerntrümmer das Zentrum der Fibrinabscheidung, welche dann etwas unregelmäßig, wie verfilzt, auszusehen pflegt.

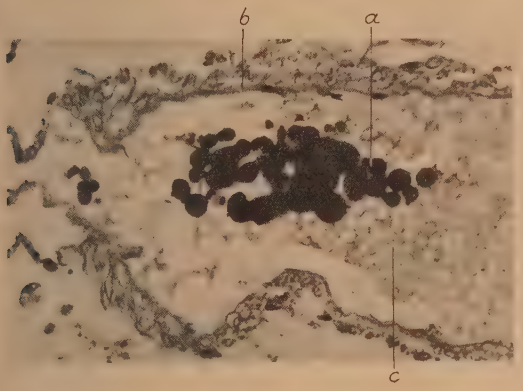


Fig. 5. Fibringerinnung unter dem Bilde der tropfigen Entmischung. a = Fibrinkugeln, b = Gefäßwand, c = Erythrozyten (Masson färbung, Vergr. 450fach).

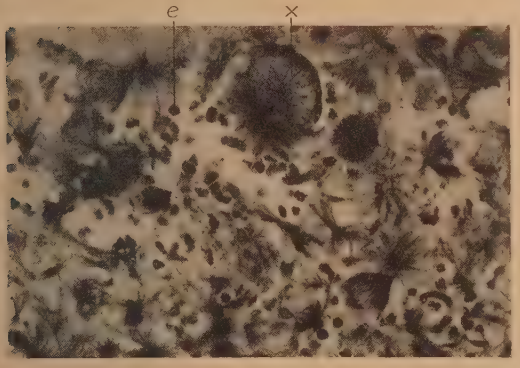


Fig. 6. Stern- und büschelförmige Fibrinfällung. Bei x ist der Stern im Zentrum einer Fibrinkugel aufgetreten. e = Erythrozyten (Weigert's Fibrinfärbung, Vergrößerung 440fach).

stimmung mit dem färberischen Verhalten, noch mehr betont.

Diejenigen Erstarrungsformen des Fibrinogens, bei denen ein diffuses, strukturloses Gel gebildet wird, kann man als Gelatinierung bezeichnen. Hierher gehört die „hyaline" Thrombose des Pathologen, welche in den Glomeruluskapillaren und Hirngefäßen nicht so selten ist. Auch wenn Gefäßwand und Gewebe von der Gefäßlichtung aus mit Plasma durchtränkt werden, wie bei maligner Sklerose (Schürmann), führt die schließliche Gerinnung zu einer homogenen Abscheidung. Unter verschiedenen Bedingungen hat man im Reagenzglase Gelatinierung beobachtet: so im verdünnten Katzenplasma, im Krabbenblut und im alkalisierten Blut (Howell, Barratt), im Plasma enteritiskranker oder durstender Kaninchen und nach Einspritzung verschiedener Stoffe (Mangold und Kitamura, Masuda, Watanabe).

Für das hier behandelte Problem ist die vierte Form der Fibrinfällung, die Agglutination, am wichtigsten. Eine Fällung kann dann als agglutinierend bezeichnet werden, wenn Partikel durch einen Niederschlag verklebt werden, der mit den gewöhnlichen optischen Hilfsmitteln nicht sichtbar zu machen ist. Durch das auch sonst vorhandene Bestreben der ausfallenden Eiweißteilchen, untereinander in festen Zusammenhang zu treten, kommt es zur Verklebung der eiweißüberzogenen Partikel.

Bordet hat wohl als erster einen gerinnungsabhängigen Agglutinationsvorgang nachgewiesen. Er zeigte, daß eine Suspension von Bariumsulfat durch unvollständig geronnenes Plasma zur Ausfällung gebracht wird, während Serum sich gegen die gleiche Suspension vollkommen neutral verhält. Lenggenhager beobachtete das Gleiche, wenn Kaolinsuspension einem gerinnenden Plasma zugesetzt wurde und erkannte, daß die Verklumpung der Teilchen nicht durch ein nach den gewöhnlichen Methoden färbbares Fibrin zustandekommt. Ich habe festgestellt, daß die Flockung verschiedener suspendierter Adsorbentien eintritt, wenn Profibrin gegenwärtig ist, und diesen Flockungsvorgang als einfachen Nachweis des Profibrins verwendet. Ferner gibt es eine als Konglutination bekannte agglutinierende Wirkung von Kalbs-, Rinder- und Pferdeserum auf artfremde Erythrozyten; Maltaner und Johnston haben gezeigt, daß in diesen „Seren" noch ungeronnene Fibrinogenreste enthalten sind. Entfernt man dieselben, so geht gleichzeitig die konglutinierende Serumwirkung verloren. Da außerdem gerinnungshemmende Einflüsse auch die Konglutination aufheben, nehmen die genannten Untersucher eine Verklumpung der Erythrozyten durch Fibrin an, leider ohne anzugeben, ob diese Fibrinfällung amorph oder mikroskopisch nachweisbar war.

Aus dieser Übersicht geht also hervor, daß es tatsächlich eine Vielfalt von Ausfällungsformen des Fibrinogens gibt. Es ist eine Sache der Übereinkunft, ob man die Bezeichnung Fibrin, d. i. Faserstoff, nur für das fädig-netzige Gerinnungsprodukt anwenden will. Ich halte es für zweckmäßiger, keinen neuen Namen für die nichtfädigen Fällungsformen einzuführen und statt dessen die Definition des Fibrins dahin zu erweitern, daß darunter jedes feste, beliebig gestaltete Umwandlungsprodukt des Fibrinogens

verstanden wird, das unter dem Einfluß von Thrombin entstanden ist.

Aus dem Nachweis des Profibrins und aus seiner agglutinierenden Wirkung auf Adsorbentien geht hervor, daß von seiten der Fibringerinnung alle Voraussetzungen gegeben sind, die eine Oberflächengerinnung mit nachfolgender Agglutination der Plättchen ermöglichen. Nun fragt es sich weiter, inwieweit der andere Partner eines solchen Vorganges, das sind die Blutplättchen, die erforderlichen Voraussetzungen erfüllt. Es müßte gezeigt werden können, daß die Plättchen sowohl im Gerinnungsverlauf wie bei Zusatz von Profibrin sich ebenso verhalten wie die Suspensionen von Kaolin und ähnlichen Adsorbentien. Was zunächst die Gerinnung anbelangt, so gibt es zahlreiche Beobachtungen über die Veränderungen der Plättchen im Gerinnungsverlauf.

Schon Bizzozero hat das Verhalten der Blutplättchen bei der Gerinnung untersucht und die wesentlichen Vorgänge durch einfache Versuche deutlich gemacht. Wird z. B. frisch entnommenes Blut mit Zwirnsfäden geschlagen, so kann „man leicht erkennen, daß eine Zeitlang nur sehr wenige Blutplättchen an den Fäden festkleben; alsdann kommt aber ein Zeitpunkt, wo ihr Ankleben massenhaft erfolgt, und dann ist der Eintritt der Faserstoffgerinnung eben im Anzuge". Man muß „das Schlagen bis zu dem Zeitpunkte fortsetzen, auf welchen unmittelbar die Ausscheidung des Faserstoffs folgt" (S. 312). Ducceschi machte darauf aufmerksam, daß man bei entsprechendem Vorgehen auch mit freiem Auge die Plättchenverklumpung als Vorläufer der Gerinnung erkennen kann; Beneke gab eine eingehende Schilderung des mikroskopischen Verhaltens der Blutbestandteile bei der Gerinnung. In besonderen, z. T. sogar quantitativ ausgebauten Versuchsanordnungen wurde von vielen weiteren Untersuchern die Plättchenagglutination als regelmäßige Vorstufe der Gerinnung gefunden (Lenggenhager, Horwitz, Jürgens und Naumann, Tannenberg). Auch im Dunkelfeld ist dabei nichts von einer Verklebung der Plättchen durch feinste Fibrinfäden zu sehen, wie ich mich in eigenen Versuchen überzeugt habe; jedoch gehen von den agglutinierten Plättchen als Zentren sodann Gerinnungserscheinungen aus [Stübel (1)]. Die Agglutination im frisch entnommenen Blut hängt von der Gerinnungsfähigkeit ab. Nur durch künstliche Zusätze, wie kolloide Lösungen, die meist längere Zeit einwirken müssen, hat Aynaud auch unabhängig von der Gerinnung Agglutination erhalten. Daß die Agglutination zwischen Bakterien und Plättchen durch gerinnungshemmende Eingriffe verhindert wird, ist vor allem von Roskam nachgewiesen und als Beweis für die „Opsonisation" der Plättchen durch Fibrin angesehen worden.

Die offenbar gesetzmäßige zeitliche Aufeinanderfolge von Agglutination und Gerinnung wird verschieden ausgelegt. Ursprünglich sah man die Agglutination der Plättchen als erstes Zeichen ihrer Schädigung und des beginnenden Zerfalles an. Das Eintreten der Gerinnung kurz nach der Agglutination würde dann davon herrühren, daß jetzt erst die gerinnungsaktiven Stoffe der Plättchen frei geworden sind und die Thrombinbildung in Gang setzen. Soviel ich sehe, ist Lampert der einzige unter den neueren Untersuchern, der eine solche Beziehung annimmt, wobei er auf die Plättchenschädigung durch benetzbare Oberflächen besonders hinweist. Nun bleibt aber die Agglutination der Plättchen vollständig aus, wenn man durch entsprechende Zusätze das Eintreten der Gerinnung verhütet. Damit erweist sich dieser Vorgang als von der Gerinnung abhängig und nicht etwa dieselbe bedingend.

Andere Forscher (z. B. Aynaud, Loeb, Eberth und Schimmelbusch) wollten die Plättchenagglutination nicht als fest mit der Gerinnung verknüpft, sondern nur als ein parallel ablaufendes, aber mehr oder weniger unabhängiges Ereignis gelten lassen. Man müßte dann annehmen, daß in losem Zusammenhang mit der Gerinnung entweder ein Stoff oder ein Zustand im Plasma entsteht, der zur Verklumpung der Plättchen führt. Dieser Stoff oder Zustand dürfte natürlich nicht Fibrin oder Profibrin sein. Die Probe auf eine solche Annahme ist leicht zu machen, da wir im frischen Serum ja alle Stoffe und Zustände vorfinden müßten, die sich während der Gerinnung entwickeln und nicht direkt mit dem ausfallenden Fibrin identisch sind. Nun ist aber allgemein bekannt, daß Serum nicht nur keine Plättchen agglutiniert, sondern sogar zur Konservierung der Plättchen nach Dold besonders geeignet ist. Das läßt sich doch nur in dem Sinne deuten, daß derjenige Stoff, welcher etwa die Plättchenagglutination herbeiführt, während der Gerinnung ausfallen müßte. Der einzige solche Stoff, den wir kennen, ist das Profibrin. Will man anderseits nicht einen neugebildeten Stoff, sondern einen vorübergehenden, kolloiden Zustand, sozusagen eine Kolloidkrise, des Plasmas während der Gerinnung als Ursache der Plättchenverklebung annehmen, so wissen wir auch wiederum nur von einer Substanz, die eine solche krisenhafte Veränderung durchmacht,

welche nach der Gerinnung vollständig abgeklungen ist, nämlich dem Fibrinogen mit seiner Umwandlung zu Fibrin auf dem Wege über Profibrin. Die Unwirksamkeit frischen Serums gegenüber Plättchen scheint mir also aufs deutlichste zu beweisen, daß der Einfluß des Gerinnungsvorganges auf die Plättchen mit dem entstehenden Profibrin verknüpft sein muß.

Die Plättchenverklebung geht also zwar zeitlich der Gerinnung voraus; sie ist aber weder ihre Ursache, noch sind die beiden Vorgänge voneinander unabhängig. Dann bleibt als weitere Möglichkeit zu erörtern, ob die Agglutination gewissermaßen nur der erste Ausdruck der Gerinnung ist und durch sie bewirkt wird. In den bisherigen Ausführungen ist eine solche Auffassung schon in vielfacher Hinsicht gestützt worden. Von besonderem Werte müßte aber der direkte experimentelle Nachweis sein, daß man Plättchen durch Profibrin zur Agglutination bringen kann. In neueren Versuchen, deren Einzelheiten an anderer Stelle [Apitz (8)] mitgeteilt werden sollen, habe ich diese Frage geprüft und die angedeuteten Erwartungen voll bestätigt gefunden.

Den Versuchen lag folgende Anordnung zugrunde: Als Profibrinlösung diente ein Blutplasma, auf welches kurze Zeit Thrombin eingewirkt hatte, das aber noch vor dem Auftreten sichtbarer Gerinnung durch Heparinzusatz neutralisiert wurde. Als profibrinfreies Vergleichsplasma diente ein Gemisch der gleichen Stoffe in gleichen Verhältnissen; nur war hier das Heparin vor dem Thrombin zugesetzt worden, so daß die Bildung von Profibrin verhindert wurde. Zur Agglutination wurden diese beiden Lösungen mit einem bestimmten, frischen plättchenhaltigen Plasma zusammengebracht. Die natürliche Blutbewegung wurde während des Agglutinationsversuchs durch leichtes mechanisches Bewegen ersetzt. In verschiedenen Zeitabständen wurden Proben entnommen und im Dunkelfeld untersucht.

Während nun im profibrinhaltigen Plasma eine schnelle und starke Agglutination der Plättchen erfolgte, ließ die Kontrollmischung die Plättchen absolut unverändert. Dabei ist auch im Dunkelfeld nichts davon wahrzunehmen, daß die Plättchen etwa durch einen sichtbaren Eiweißniederschlag miteinander verbunden würden. In den plättchenfreien Vergleichslösungen fällt zwar Profibrin in freier Flockung spontan aus. Bei geringen Konzentrationen verschwindet das Profibrin auch in Gegenwart der Plättchen aus der Lösung, aber es tritt bei Nachprüfung im Dunkelfeld nicht als freie Flockung in Erscheinung. An die Stelle fädiger Fibrinfällung in Abwesenheit agglutinabler Teilchen tritt also in deren Gegenwart die nur als Agglutination sichtbare Oberflächengerinnung.

Mithin sind nicht nur von seiten des Profibrins die Voraussetzungen für eine amorphe Oberflächengerinnung zweifellos erfüllt, sondern auch die Blutplättchen ihrerseits sind, ebenso wie die Suspensionen von Kaolin usw., ein geeignetes Substrat für agglutinierende Gerinnung. Damit läßt sich auch eine schematische Darstellung der Plättchenagglutination begründen, welche in Fig. 3 (a bis d) wiedergegeben ist, und die auf den schon erläuterten kolloidchemischen Vorstellungen über den Gerinnungsvorgang aufbaut. Im Gläschen a sei ein natives plättchen- und fibrinogenhaltiges Ausgangsgemisch enthalten. In b ist durch Thrombin ein Teil des Fibrinogens in Profibrin verwandelt, welches sich z. T. als molekularschichtige Gerinnungslage auf der Oberfläche der Blutplättchen niederschlägt und sie dabei zur Verklebung bringt. Dieses Stadium kann im Beginn jeder nicht zu schnell verlaufenden Gerinnung bei geeignetem Vorgehen im Dunkelfeld sichtbar gemacht werden, eben als Agglutination ohne freie Eiweißflockung. Die anschließende freie Gerinnung (c) geht gewöhnlich von verklebten Plättchen aus. Von nun ab weicht der weitere Verlauf nur durch die stärkere Retraktion des plättchenhaltigen vom plättchenfreien Plasma ab (Tocantins).

Nachdem die Plättchenagglutination als Gerinnung erkannt ist, kann über die Zugehörigkeit ihrer Hauptäußerungen, nämlich der Thrombose und thrombotischen Blutstillung, zur Pathologie der Gerinnung kein Zweifel mehr bestehen. Die angewandte Gerinnungslehre umfaßt wirklich alle Blutverfestigungen während des Lebens, sowie ihr Ausbleiben bei Blutungsneigungen. Ob die Verfestigung dabei durch einfache Gerinnung oder durch Ansammlung und Verklebung geformter Blutteilchen zustande kommt, ist nicht von prinzipieller Bedeutung; denn in beiden Fällen ist Fibrin als das Bindemittel der Blutteilchen anzusehen. Anderseits ist natürlich nicht zu verkennen, daß die Abscheidungsthrombose gegenüber der Reagenzglasgerinnung ein in höchstem Maße modifizierter Vorgang ist, was auch weiterhin ihre begriffliche und terminologische Trennung von der einfachen Gerinnungsthrombose rechtfertigt. Von den zahlreichen abändernd wirkenden Faktoren seien nur die Blutbewegung, die Gegenwart der Plättchen und Zellen, die besondere Wandbeschaffenheit des

Endothels und die antithrombische Plasmafunktion in Erinnerung gerufen. In diesem Gewirr milieugegebener Einflüsse mußten die unsichtbaren Gerinnungsvorgänge herausgesondert werden, um wieder die Einheit aller Blutverfestigungen erkennen zu können.

Diese Übertragung von in vitro-Beobachtungen auf die viel komplizierteren Verhältnisse innerhalb des Organismus ist eben die Aufgabe der angewandten Gerinnungslehre. Auch das weitere Schicksal der Thromben kann nicht ohne weiteres aus dem Verhalten von Blutgerinnseln im Reagenzglase erschlossen werden. Die hier zu beobachtende Synärese ist von Lampert als der Grundvorgang der Losreißung und Embolisierung von Thromben angesehen worden. Es ist dabei aber zu bedenken, daß Thromben anders zusammengesetzt und angeordnet sind als Gerinnsel, daß ein starrwandiges Glasgefäß nicht mit der elastisch anschmiegsamen Venenwand zu vergleichen ist, und daß schließlich Temperatur, umgebende Feuchtigkeit, Luftabschluß, Zellreaktion usw. weitere Unterschiede bedingen. Ehe nicht Synärese entsprechender Art auch innerhalb des Körpers nachgewiesen ist, muß jede Gleichsetzung dieses Vorganges mit der Embolie als verfrüht erscheinen.

Auch hinsichtlich der Entstehung von Thromben ist bei weitem noch nicht vollständig zu überblicken, auf welchem Wege eine Grundkrankheit zur Thrombose führt und welche verschiedenen Bedingungen dazu erfüllt sein müssen. Offenbar muß das Freiwerden gerinnungsaktiver Stoffe innerhalb des Körpers von größter ursächlicher Bedeutung sein. Hierzu ist im Verlaufe fast aller Krankheiten durch Zellzerfall Gelegenheit gegeben, welcher dann die Wirkungen der Thrombokinase entfaltet und den Anstoß zu Gerinnungsvorgängen gibt. Anderseits besitzt der Organismus einen fein eingespielten Hemmungsmechanismus, der durch Antithrombinwirkung das Blut flüssig erhält. Am ehesten wird man die Grundlage der Thrombose in einer kombinierten Störung vermuten dürfen, indem nämlich einerseits durch Zellzerfall Thrombokinase in das Blut gelangt, anderseits die normale Antithrombinwirkung des Plasmas beeinträchtigt ist. Sobald auf solche oder ähnliche Weise Profibrin innerhalb der Blutbahn auf Blutplättchen einwirken kann, sind die Bedingungen zur Thrombose gegeben. Dabei werden Blutstromverlangsamung und Wirbelbildung begünstigend und formgebend wirken, indem sie den innigen Kontakt der Plättchen ermöglichen. Ob das örtliche Haften der Thromben durch eine molekularschichtige Gerinnung auf der betreffenden Endothelfläche zu erklären ist, muß dahingestellt bleiben. Jedenfalls liegt die Annahme nahe, daß es der gleiche Vorgang ist, welcher die Plättchen einerseits untereinander, anderseits mit der Gefäßwand verbindet.

Was sich der hier vertretenen Thromboselehre bisher entgegengestellt hat, ist im wesentlichen eine Überschätzung des gestaltlich Nachweisbaren, gewissermaßen eine übertrieben morphologische Einstellung. Einerseits wurde vom Pathologen das Fehlen färberisch nachweisbaren Fibrins zwischen den verklebten Blutplättchen als Beweis dafür angesehen, daß ein solches Bindemittel überhaupt nicht vorhanden ist. Anderseits hat man auch den Beginn der Fibrinbildung im Reagenzglase erst mit jenem Zeitpunkte angesetzt, wo sichtbare Fäden erschienen, und so die kolloide Vorstufe des Profibrins nicht berücksichtigen können. Hinter diesen täuschenden Vorhang des Sichtbaren führt das Denken in noch kleineren Dimensionen, als sie das Mikroskop zu erschließen vermag, und die Anwendung kolloidchemischer Vorstellungen. Der Thrombosevorgang wird bestimmt vom kolloiden Lösungszustand und der molekularschichtigen Fällung des Fibrins. Weil so die Gerinnungspathologie von der Kolloidchemie ihre Gestalt und viele wertvolle Aufklärungen erhalten hat, mag es gerechtfertigt sein, daß ein so speziell medizinisches Gebiet im Rahmen einer Tagung für Kolloidforschung behandelt wird. Es ist zugleich ein schöner Beweis für die enge Zusammenarbeit mehrerer Wissenschaften, wenn sich im Falle der angewandten Gerinnungslehre nicht trennen läßt, wieviel von ihr der Kolloidchemie und wieviel der Physiologie und Pathologie angehört.

Literatur.

Achard und Aynaud, La semaine Méd. **29**, 169 (1909).

Apitz, 1. Zbl. Path. **50**, 9 (1930). — 2. Zbl. Path. **57**, 273 (1933). — 3. Virchows Arch. **293**, 1 (1934). — 4. J. Immunology **29**, 255 (1935). — 5. Z. exper. Med. **101**, 552 (1937). — 6. Z. exper. Med. **102**, 202 (1937). — 7. Apitz und Thelen, Z. exper. Med. **103**, 417 (1938). — 8. Z. exper. med., im Druck.

Aschoff, 1. Virchows Arch. **130**, 93 (1892). — 2. Verh. Naturforscher **83**, I, 344 (1911). — 3. Vorträge über Pathologie (Jena 1925). — 4. Verh. Ges. Kreislaufforschg **7**, 11 (Dresden 1934).

Aynaud, Le globulin des mammifères (Paris 1909).

Barratt, Biochemical J. **15**, 4 (1921).

Beneke, Hdb. allg. Path. von Krehl-Marchand, Bd. **2**/II (Leipzig 1913), 130.

Best, Cowan und Maclean, J. Physiology **92**, 20 (1938).

Bier, Zbl. Chirurg. **1924**/I 2.
Bizzozero, Virchows Arch. **90**, 261 (1882).
Bordet, Ann. Inst. Pasteur **13**, 225 (1899).
Bordet und Gengou, Ann. Inst. Pasteur **18**, 26 (1904).
Dean, Brit. med. J. **1916**, 749.
Dietrich, Thrombose (Berlin und Wien 1932).
Dold, Klin. Wschr. **3**, 629 (1924).
Ducceschi, Arch. ital. Biol. **39**, 210 (1903).
Eberth und Schimmelbusch, 1. Virchows Arch. **105**, 331 (1886). — 2. Die Thrombose (Stuttgart 1888).
Fahraeus, Acta med. scand. **55**, 1 (1921).
Fischer und Hooker, Kolloid-Beih. **40**, 241 (1934).
Frank, Berl. Klin. Wschr. **1915**/I 455.
Glanzmann, Jb. Kinderheilkunde **88**, 1, 113 (1918).
Gutschy, Ziegl. Beitr. **34**, 26 (1903).
Hawkins und Brinkhous, J. exp. Medicine **63**, 795 (1936).
Herzog und Roscher, Virchows Arch. **233**, 347 (1921).
Heußer, Dtsch. Z. Chir. **210**, 132 (1928).
Horwitz, Z. ges. exp. Med. **73**, 422 (1930).
Howell, Amer. J. Physiol. **40**, 526 (1916).
Hueck, Arch. klin. Chir. **136**, 774 (1925).
Jürgens, 1. Verh. Ges. Inn. Med. **46**, 104 (1934). — 2. Dtsch. med. Wschr. **1935**/I, 49. — 3. Dtsch. med. Wschr. **1938**/I, 629.
Jürgens und Naumann, Dtsch. Arch. klin. Med. **172**, 248 (1931/32).
Kitamura, Pflügers Arch. **213**, 651 (1924).
Klemensiewicz, Zieglers Beitr. **63**, 321 (1917).
Kraus und Seng, Wien. klin. Wschr. **1899**/I, 1.
Laker, zit. nach Gutschy.
Lampert, 1. Die physikalische Seite des Blutgerinnungsproblems (Leipzig 1931). — 2. Sonderausgabe aus: Med. Kolloidlehre, hrsg. von Lichtwitz, Liesegang und Spiro (Dresden und Leipzig 1935).
Lenggenhager, Dtsch. Z. Chir. **244**, 77 (1934).
Lubnitzky, Virchows Arch. **19**, 185 (1885).
v. Lucadou, Z. Kreislaufforschg **25**, 785 (1933).
Mc Farlane, Lancet **234**, 309 (1938).
Magnus, 1. Arch. klin. Chir. **125**, 612 (1923) — 2. Arch. klin. Chir. **130**, 237 (1924). — 3. Arch. klin. Chir. **143**, 574 (1926).
Maltaner und Johnston, J. Immunology **6**, 271 und 349 (1921).
Mangold und Kitamura, Biochem. Z. **147**, 1 (1924).
Masuda, 1. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Path. **105**, 124 (1925). — 2. Pflügers Arch. **207**, 180 (1925).
Morawitz, 1. Med. Klinik **1920**/II, 1285. — 2. Verh. dtsch. Path. Ges. **25**, 32 (1930). — 3. Verh. dtsch. Ges. Kreislaufforschg **7**, 80 (Dresden 1934).
Morawitz und Bierich, Arch. exp. Pathol. **56**, 115 (1907).
Müller, Zieglers Beitr. **86**, 273 (1931).
Murray, Perrett und Best, Surgery **2**, 163 (1937).
Opitz und Frei, Jb. Kinderheilkunde **94**, 374 (1921).
Paltauf, Wien. klin. Wschr. **10**, 431 (1897).
Quick, Stanley-Brown und Bancroft, Amer. J. med. Sci. **190**, 501 (1935).
Rabe und Salomon, Dtsch. Arch. klin. Med. **132**, 240 (1920).
Ribbert, Dtsch. med. Wschr. **38**, 1577 (1912), sowie dortselbst S. 2270.
Ritter, Über die Bedeutung des Endothels usw. (Jena 1926).
Roskam, Arch. int. Physiol. **20**, 241 (1922).
Schade, Kolloid-Beih. **46**, 312 (1937).
Schmidt, Verh. dtsch. Path. Ges. **25**, 10 (1930).
Schultz, Berl. klin. Wschr. **1918**/I, 208.
Severino, Pediatria **45**, 627 (1937).
Smith, Warner, Brinkhous und Seegers, J. exp. Medicine **67**, 911 (1938).
Starlinger und Sametnik, Klin. Wschr. **1927**/II, Nr. 6, 1269.
Stegemann, Dtsch. Z. Chir. **188**, 313 (1924).
Stephan, Münch. med. Wschr. **1921**/I, 746.
Stübel, Pflügers Arch. **181**, 285 (1920).
Tannenberg, Arch. Pathology **23**, 307 (1937).
Tannenberg und Dassel, Arch. klin. Chir. **147**, 731 (1927).
Tannenberg und Fischer-Wasels, Hdb. norm. u. path. Phys. (Berlin 1927).
Tannenberg und Herrmann, Arch. klin. Chir. **147**, 721 (1927).
Tocantins, 1. Amer. J. Physiol. **110**, 278 (1934/35). — 2. Arch. Pathology **21**, 69 (1936).
Trautwein, Z. exp. Med. **76**, 236 (1931).
Watanabe, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. **110**, 335 (1925).
Whipple, Amer. J. Physiol. **33**, 50 (1914).
Whipple und Hurwitz, J. exp. Medicine **13**, 136 (1911).
Wöhlisch, 1. Hdb. Krankh. des Blutes, hrsg. von Schittenhelm (Berlin 1925), Bd. II, 567.— 2. Erg. Physiol. **28**, 443 (1929).
Wolff, Jb. Kinderheilkunde **148**, 33 (1936/37).
Zenker, Zieglers Beitr. **17**, 448 (1895).
Zinck, Klin. Wschr. **1938**/I, 278.

Die Bedeutung der Synärese für Entstehung und Behandlung von Embolie und Steinkrankheiten.

Von H. Lampert (Frankfurt a. M.-Bad Homburg v. d. H.).

(Eingegangen am 2. Oktober 1938)

Die seit 1928 durchgeführten Untersuchungen über Synärese wurden bisher an folgenden Gelen vorgenommen: Latex, Viskose, Agar, Gelatine, Seifen, Vanadinpentoxyd, Kieselsäure, Milch, Brot, Tier- und Menschenblut. Im Hinblick auf unser Thema werden jedoch hier nur einige am Kieselsäure- und Blutgel erhobenen Befunde wiedergegeben. Auf Grund der Untersuchungen von Prekasch und Dher sowie der eigenen können die erhobenen Befunde verallgemeinert werden. Der Einfachheit halber besprechen wir die Ergebnisse an Hand von Figuren.

Fig. 1

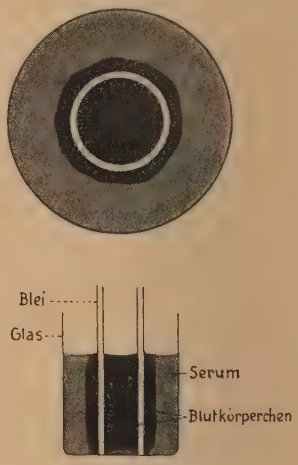


Fig. 3
Blut, 3 Stunden nach der Gerinnung, aufgefangen in einem Glasgefäß in dem ein Bleizylinder steht.

Fig. 2. Blut, 3 Stunden nach der Gerinnung im Glaßgefäß. (Außentemperatur 27° C.)

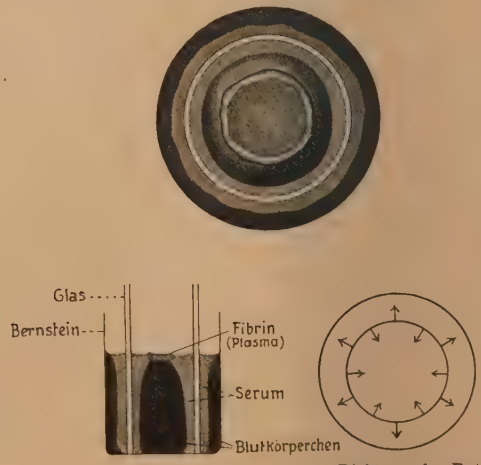


Fig. 4
Blut, 3 Stunden nach der Gerinnung, aufgefangen in einem Bernsteingefäß, in dem ein Glaszylinder steht.

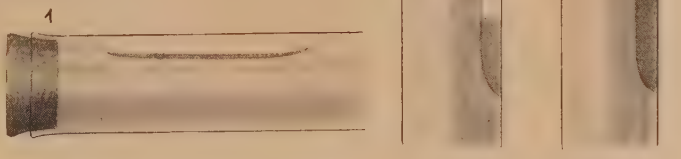
Zu Fig. 1: Blut unter gleichen Bedingungen in ein Glas- und ein Bernsteingefäß aufgefangen, zeigt im Glasgefäß sowohl an der Grenzfläche Glaswand/Gel wie auch an der Grenzfläche Luft/Gel Synärese; beim Bernsteingefäß sehen wir nur ganz geringe Tropfen von Synäretikum an der Grenzfläche Luft/Gel auftreten.

Fig. 2 soll darauf hinweisen, wie ein Betrachten von oben bei nicht durchsichtigen Gefäßen zu einem verhängnisvollen Fehler führen kann; an der Stelle der 3-Phasen-Grenzkante tritt eine Verklebung mit der Gefäßwandung ein, die ein völliges Loslösen des Gels verhindert.

Fig. 3 und 4 veranschaulichen die in Fig. 1 wiedergegebenen Grenzflächenwirkungen deutlicher.

Die Bedeutung der Grenzflächenwirkung Luft/Gel wird gezeigt in Fig. 5. Sie läßt erkennen, wie durch eine Luftblase in einem Kieselsäuregel Synäretikum abgesondert wird. Die Menge des Synäretikums bleibt solange gleich, als keine Grenzfläche Luft mehr besteht. Erst bei Aufstellen des Gefäßes, wodurch sich das Synäretikum am unteren Luftblasenende sammelt und sich wieder eine erneute Grenzfläche Luft/Kieselsäure bildet, steigt das Synäretikum.

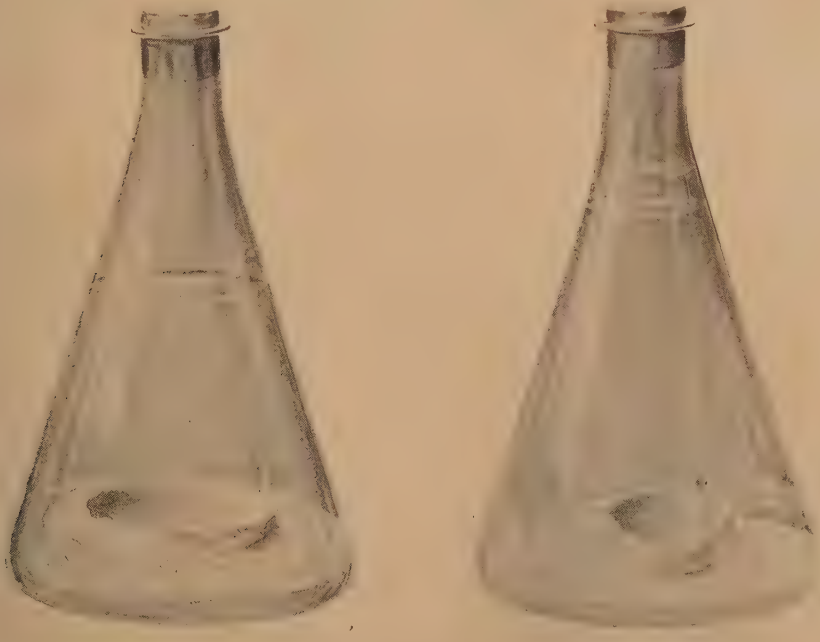
Wie hochgradig die Synärese werden kann, sehen wir an Fig. 6, die nebenbei auch die 3-Phasen-Grenzkanten-Wirkung, die jedoch im



Glasrohr mit Luftblase, monatelang in liegender Stellung | Dasselbe wie 1 | ebenfalls wie 1, nur 4 Wochen in senkrechter Stellung aufbewahrt

Fig. 5

Dreiphasen-Grenzkantenwirkung am Kieselsäuregel.



Luft—Gel—Wasser | Paraffinöl—Gel—Glas

Fig. 6.

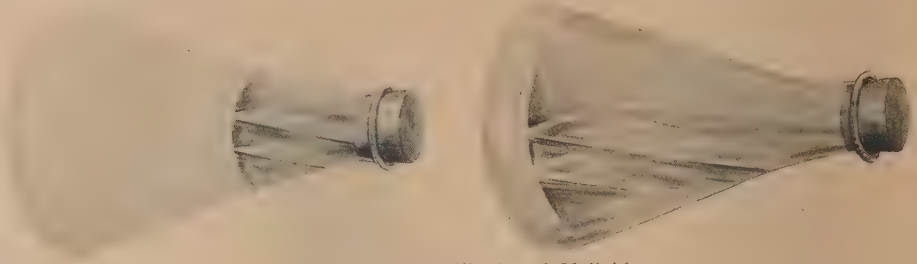
Rahmen unseres Vortrages nicht interessiert, demonstriert. Die hier abgebildeten Kieselsäuregele sind im Laufe weiterer zwei Jahre so stark geschrumpft, daß sie heute nach 8 Jahren nur noch die Hälfte des Erlenmeyer-Kolben-Bodens bedecken, alles übrige ist Synäretikum. Es erhebt sich die Frage, ob nicht ein Gel sich mit der Zeit ganz retrahiert, so daß nur das Synäretikum übrigbleibt.

Die Menge des Synäretikums ist, wie Fig. 7 zeigt, nicht nur von der Masse des Gels, sondern auch von der Größe der Grenzfläche abhängig.

Fig. 8 zeigt erneut den Einfluß der Grenzflächen. Die Figur wird deshalb gezeigt, da Fig. 8 an die Gestalt eines Embolus erinnert.

In Fig. 9 sehen wir genau denselben Vorgang, nur mit der Abänderung, daß das mittelste Gefäß in bezug auf seine Grenzfläche dem Gefäß des

Synärese am Kieselsäuregel (Grenzflächenwirkungen).



Grenzfläche: Paraffinöl und Kolloid

Grenzfläche: Luft und Kolloid

Fig. 7.

Fig. 8

Fig. 9

retrahierten Kieselsäuregels entspricht. Hier erkennen wir, welche Bedeutung der Masse des Gels zukommt und wie die Retraktion sich nach einer Seite vollzieht, wenn die andere einen Vorsprung hat; es tritt also keine allseitige Lösung wie in dem dritten Gefäß ein.

Fig. 10 soll nur auf die Bedeutung der Reaktion des Gels für die Menge des abgeschiedenen Serums hinweisen. Fig. 10 leitet damit über zu

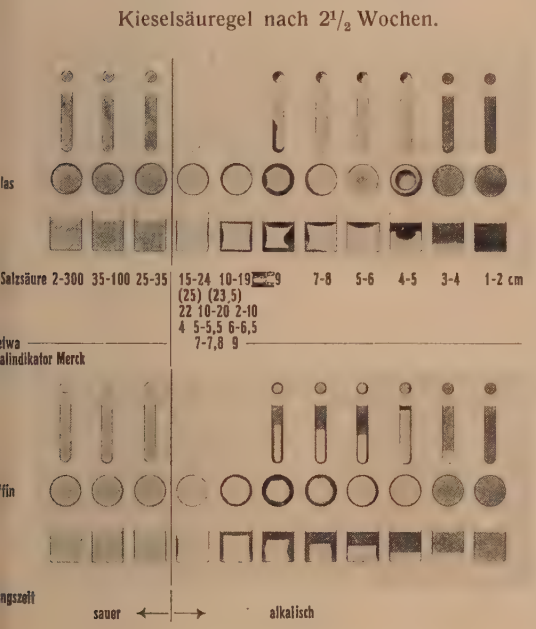


Fig. 10

Fig. 11, die uns den Einfluß verschiedener Salzkonzentrationen wiedergibt. Aus der Figur ist deutlich zu erkennen, daß manche Substanzen die Synärese vollkommen aufheben können, andere nur in bestimmten Konzentrationen und wieder andere die Synärese überhaupt nicht beeinflussen. Bemerkenswert ist nur, daß gerade jene Substanzen wie Presojod, die Synärese zeigen, bei der Krampfaderverhütung zu Embolien führen, während z. B. Traubenzucker, der keinerlei Reaktion zeigt, bei der Krampfaderverhütung bisher niemals zu einer Embolie führte.

Mit Fig. 12 beenden wir unsere Befunde über den Einfluß der Grenzflächen auf die Synärese. Sie zeigen uns, daß es ohne weiteres möglich ist, die Richtung der Synärese bzw. der Schrumpfung zu beeinflussen, denn je nachdem, welche Seite kurz nach der Gerinnung einen kleinen Vorsprung hat, wird sich am stärksten von der Wandung lösen. Diese Beobachtung ist deshalb von Bedeutung, weil sie uns die Möglichkeit gibt, eine allseitige Lösung, wie wir sie bei der Embolie vor uns haben, zu verhüten.

Die mir durch den heutigen Vortrag gestellte Aufgabe sehe ich darin, zu zeigen, wie es auf Grund einfacher Beobachtungen möglich ist, schwere heimtückische Erkrankungen wie Embolie usw. ihrem Wesen nach zu erklären, ja sogar zu verhüten. Unter Embolie verstanden wir seither das Losreißen eines Blutgerinnsels aus einer größeren Blutader, meist aus den Beinvenen. Dieses losgerissene Gerinnsel wird zum Embolus und fährt schlagartig in die Lunge, was meist gleichbedeutend mit dem Tode ist. Nach der seitherigen Anschauung glaubte man an ein einfaches Losreißen eines festhaftenden Gerinnsels. Ich habe hier der Einfachheit halber Thrombose und Gerinnsel gleichgesetzt, nachdem die beiden Vorredner auf die Bedeutung von Gerinnungsvorgängen bei der Thrombosebildung hin- und sie experimentell nachgewiesen haben. Meines Erachtens kann es sich jedoch bei der Embolie nicht um ein einfaches Losreißen handeln, genau so wenig wie der Korkstopfen ohne weiteres durch Schütteln usw. aus dem Flaschenhals fällt. Erst wenn eine Verkleinerung des Thrombus, wie sie auf Grund pathologisch-anatomischer Beobachtungen gefunden worden ist, angenommen wird, ist ein Losreißen eher möglich. Es würde zu weit führen, hier auf die rein medizinischen Fragen einzugehen. Wichtig ist, daß wir auf Grund unserer Erkenntnis von der Synärese nun eine Erklärung für die Entstehung der Embolie gefunden haben. Diese Tatsache ermöglicht nun auch ein aktives therapeutisches Vorgehen. Erinnern wir uns der Tatsache, daß es gelingt, die Richtung der Synärese zu beeinflussen. Gelingt es uns also durch irgend eine Maßnahme, den Thrombus von einer Seite zu lösen, so wird es niemals zu einem allseitigen Ablösen des Thrombus von der Wand und damit zur Embolie kommen. Diese Maßnahme haben wir in der einfachen Durchströmung mit dem Gleichstrom vor uns.

Fig. 13 zeigt uns die Veränderungen, die eintreten, wenn wir eine frisch entnommene Vene eines eben geschlachteten Rindes in einem Gefäß zwischen zwei Elektroden aufhängen. Das durch Schlagen der Vene erzeugte Blutgerinnsel wird durch den elektrischen Strom derart verändert, daß auf der einen Seite ein Loslösen und damit eine Rekanalisierung des Thrombus entsteht und auf der anderen Seite eine stärkere Haftung.

Fig. 14 zeigt uns nochmals dasselbe.

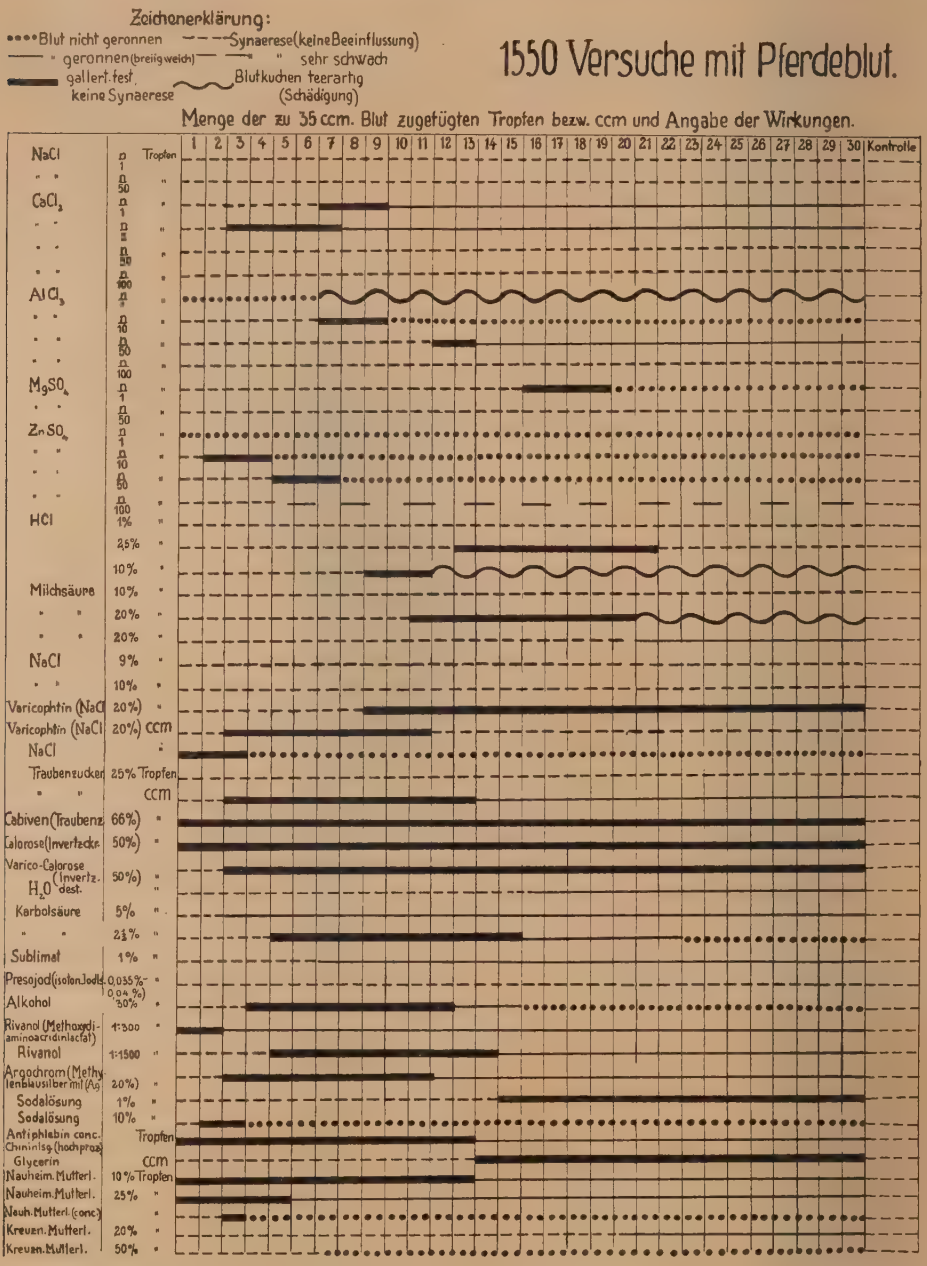
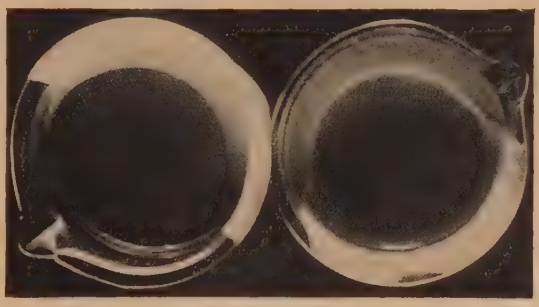


Fig. 11. Die Zahlen in der obersten Reihe bedeuten sowohl die Zahl der verwendeten Bechergläser wie auch die Menge an Tropfen bzw. ccm der jeweils zu 35 ccm Blut zugefügten Substanzen. Aus der Zeichenerklärung ergeben sich die erhobenen Befunde. So konnten wir z. B. durch Hinzufügen von n 10 Aluminiumchlorid in einer Konzentration von 1—6 Tropfen starke Synärese, von 7—9 Tropfen keine Synärese und von 10—30 Tropfen keine Gerinnung erzielen, während das Kontrollgefäß deutlich starke Synärese zeigte. Alle 30 Gefäße und das Kontrollgefäß waren mit 35 ccm Blut von ein und demselben Tier, das unter gleichen Bedingungen entnommen war, gefüllt.

Es wird die Aufgabe der Theoretiker sein, diese klinisch so wichtigen Beobachtungen noch näher zu untersuchen, vor allem inwieweit hier neben dem elektrischen Strom noch andere Kräfte wirksam sind. Entsprechende Voruntersuchungen an porösen Tonzellen wurden durch meinen Mitarbeiter Lewalter (Dissertation 1935, Frankfurt a. M.) durchgeführt.

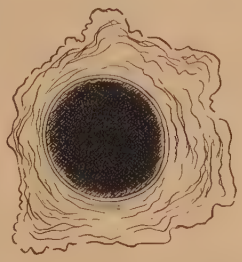
Was hier an totem Material erzielt wurde, hat nun Kraas an 80 großen lebenden Hunden bestätigen können. Auch er fand, daß es durch den elektrischen Strom gelingt, ein intravasales Blutgerinnsel zum Haften zu bringen und zu rekanalisieren. Damit ist die Frage der Embolie für die Thrombosen, deren Sitz man kennt, gelöst. Unsere weitere Aufgabe ist es, das Blut durch Injektion von Substanzen so zu verändern, daß die Thrombose, deren Sitz unbekannt ist, sich nicht mehr retrahiert, d. h. daß die Synärese aufgehoben ist. Entsprechende Untersuchungen werden in Anlehnung an Fig. 11 zur Zeit durchgeführt. So wie hier am Beispiel der Embolie gezeigt wurde, welche Bedeutung unsere Kenntnisse über die Synärese für die Therapie einer so heimtückischen Erkrankung haben, so sei am Beispiel der Nierensteinbildung gezeigt, daß solche kolloidchemischen Kenntnisse auch dem



a b

Halbparaffinierte (weiß) Glasgefäße mit Retraktion des Blutgerinnsels a) von der Paraffinwand b) von der Glaswand (Aufsicht).

Fig. 12



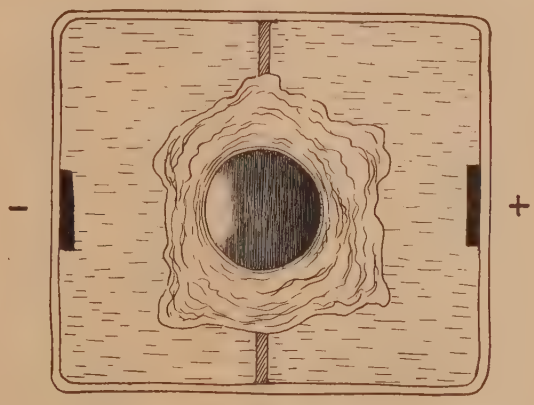


Fig. 13.

Fig. 14. Künstlich rekanalisiertes und zum Haften gebrachtes Blutgerinnsel aus der Halsvene eines frischgeschlachteten Rindes.

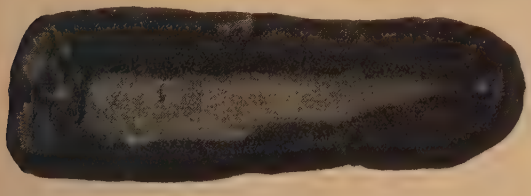


Fig. 14a. Das rekanalisierte Gerinnsel (Seitenansicht).

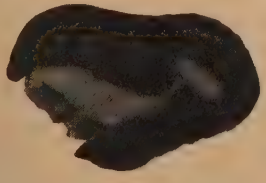


Fig. 14b. Das rekanalisierte Gerinnsel (Schrägsicht).

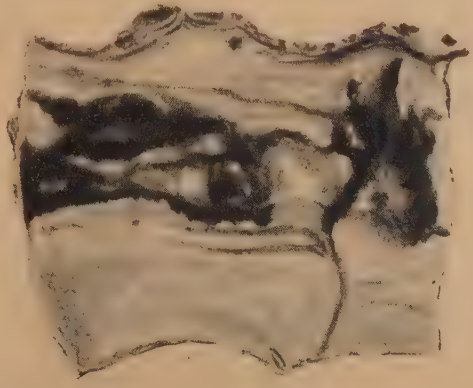


Fig. 14c.
Die deutlich sichtbare Haftstelle an der Intima des nach erfolgter Behandlung aufgeschnittenen Gefäßes.

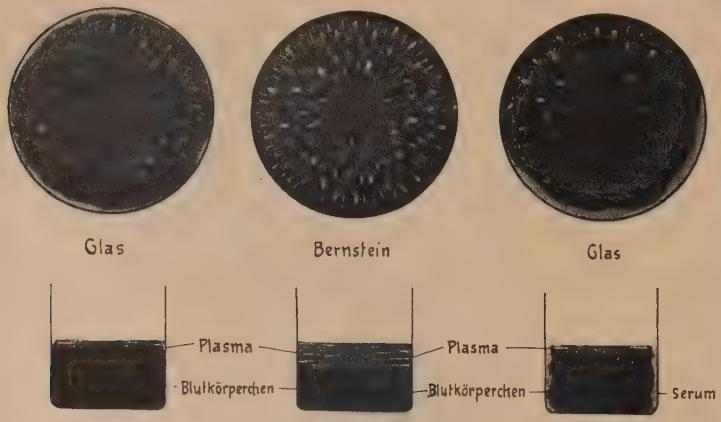


Fig. 15. Blut mit starker Plasmabildung kurz nach der Gerinnung. Man sieht Gebilde entstehen, die jenen bei Steinschnitten sehr ähneln.

Pathologen für die Entstehung von Krankheitserscheinungen von Bedeutung sein können. Seither sprach man bei der Nierensteinentstehung nur von dem primären kolloidchemischen Gerüst, das nach Schade auf Grund einer Koagulation entsteht. Man machte jedoch nicht den zweiten Schritt und zog daraus die Folgerung, daß der harte Stein auf Grund weicher Gebilde entstehen muß. Während auf der einen Seite die pathologische Anatomie nicht wußte, was die ihr von klinischer Seite eingeschickten weichen Gebilde aus Blase und Harnleiter darstellten, war anderseits der Praktiker unbefriedigt auf Grund seiner geringeren Kenntnis und der widersprechenden Theorien über die Nierensteinbildung. Mit einem Schlag werden diese Schwierigkeiten beseitigt, wenn wir uns vor Augen halten, daß der Koagulation die Synärese folgt, d. h. daß das Primäre ein weicher Nierenstein ist, der durch Schrumpfung, d. h. durch Synärese zu dem harten Stein bei gleichzeitiger Einlagerung von Salzen wird. Im Rahmen dieses Vortrages würde es zu weit führen, auf die weitere medizinisch-therapeutische Bedeutung einzugehen, es sei nur auf meine am Schluß der Arbeit angeführten Veröffentlichungen hingewiesen. Ebenso sei nur noch erwähnt, daß es neuerdings gelungen ist, noch folgende Erkrankungen auf den Vorgang der Synärese zurückzuführen: neben den Nierensteinen, den Zahnstein, Speichelstein usw. die Netzhautablösung, die häufig zur Erblindung führt, die Arthritis deformans, die Verbrennung usw.

Für uns Praktiker steht das Heilen im Vordergrund unseres Denkens. Dementsprechend wird es unsere weitere Aufgabe sein, auf Grund unserer Synäresestudien auch bei diesen zum Teil überaus hartnäckigen Erkrankungen auch in therapeutischer Hinsicht zum Ziele zu gelangen.

Schließlich aber dürfen wir bei allem nicht vergessen, daß das, was wir heute vielleicht selbst erkannt haben, schon von großen Ärzten vergangener Zeiten intuitiv gefühlt oder entdeckt worden ist. So schreibt Paracelsus Bombastus von Hohenhein über die Entstehung der Steine: „Aber die Entstehung der gemeinen Steine kommt aus der Subtiligkeit des Wassers ... Denn von dem Schleime des Wassers wachsen und werden alle Steine geboren, und auch alle Kiese und Sande werden davon zu Steinen koaguliert ..." Ebenso wissen wir, daß schon die Ärzte vor 100 Jahren der Serumausscheidung des Blutes einen semiotischen Wert beigelegt haben, um aus Größe, Farbe usw. auf Diagnose und Prognose der vorliegenden Krankheit Rückschlüsse zu ziehen.

Literatur.

Lampert, Münch. med. Wschr. **1935**, Nr. 26.
Lampert, Klin. Wschr. **1932**, Nr. 13.
Staigler, Der Einfluß des elektrischen Stromes auf die Retraktion intravasaler Blutgerinnsel (Dissertation 1935).
Lewalter, Der Einfluß des elektrischen Gleichstromes auf die Retraktion des Blutkuchens und des Kieselsäuregels. (Die Ausarbeitung der Versuchsanordnung im Hinblick auf das Embolieproblem.) (Disseration 1935.)
Lampert, Z. Biol. **95**, H. 4 (1934).
Lampert und Ott, Z. ges. exper. Med. **1934**.
Liesegang und Lampert, Z. ges. exper. Med. **1932**.
Lampert, Kolloid-Z. **60**, H. 1 (1932).
Lampert, Das Thrombose-Emolie-Problem in kolloidchemischer Betrachtung. Neue therapeutische Wege. (Dresden und Leipzig 1933.)

Diskussionsbemerkungen:

Manegold (Dresden): Ich glaube nicht, daß der sicherlich nur geringe Wert des Potentialgefälles ausreichen wird, um den an der Gefäßwand festhaftenden Blutpfropfen mechanisch abzureißen. Vielleicht wird diese Arbeit aber dadurch verkleinert, daß infolge der an der Membran auftretenden Neutralitätsstörung (Anodenseite sauere Reaktion — Kathodenseite alkalische Reaktion oder umgekehrt, je nach der Polarität der Membransubstanz) chemische Vorarbeit für die einseitige Ablösung des Pfropfens geleistet wird.

Lampert (Frankfurt a. M.) Schlußwort: Welche Vorgänge im einzelnen bei der Rekanalisation des Thrombus eine Rolle spielen, steht noch nicht fest. Die Ergebnisse unserer Experimente haben aber stets eine Flüssigkeitsverschiebung nach der Kathoden-

seite im Sinne einer Elektroosmose (s. Figur 13) gezeigt. Das Wesentliche für die Praxis zur Verhütung der gefürchteten Embolie ist die Tatsache, daß durch eine solche Rekanalisation die Durchströmung des thrombosierten Blutgefäßes wieder in Gang kommt und damit die Embolie verhütet ist. Im übrigen verweise ich auf die Dissertationen von Lewalter, „Blutserumausscheidung und Synärese. Der Einfluß des elektrischen Gleichstroms auf die Retraktion des Blutkuchens und des Kieselsäuregels" (Frankfurt a. M., 1935), und Steigler, „Blutserumausscheidung und Synärese. Der Einfluß des elektrischen Gleichstroms auf die Retraktion intravasaler Blutgerinnsel" (Frankfurt a. M., 1935).

Zur Bedeutung der Farbstoffe für die experimentelle Therapie von Infektionskrankheiten.

Von W. Schulemann (Bonn). (Eingegangen im September 1938)

Der Aufforderung von Kollegen Ostwald, auf der diesjährigen Tagung der Kolloid-Gesellschaft zu sprechen, folgend, habe ich ein Vortragsthema gewählt, von dem ich hoffen durfte, daß es sowohl für den Chemiker wie auch für den Biologen und Mediziner von Interesse sein konnte. Zugleich bietet es im Hinblick auf die Ergebnisse der Therapie von Infektionskrankheiten Gelegenheit, auf die Bedeutung der engen Verbundenheit von theoretischer Forschung und praktischer Auswirkung hinzuweisen.

Die organischen Farbstoffe besitzen — neben ihrer Eigenschaft selektiver Lichtabsorption — spezifische Affinität sowohl zu Textilstoffen wie zu den lebenden und toten Geweben der Pflanzen und der Tiere. Ihre Anwendung in der Biologie trug dazu bei, tieferen Einblick in den Ablauf von Resorption, Verteilung und Exkretion der Arzneistoffe und Gifte in Parallele zu den Nährstoffen im Organismus zu gewinnen, um damit zugleich praktische Ergebnisse anzustreben, d. h. neue Arzneistoffe zu schaffen.

In dem folgenden geschichtlichen Überblick beschränke ich mich darauf, nur die wesentlichen Etappen der Forschung auf diesem Gebiet kurz zu umreißen.

1878 modifizierte Heidenhain auf Grund seiner Forschungen über die Exkretion von Indigokarmin die von Bowman 1842 aufgestellte Theorie der Harnbildung.

1885 gab Ehrlich in seiner Veröffentlichung über „das Sauerstoffbedürfnis des Organismus" eine Darstellung von den „Reduktions- und Oxydationsorten im Körper des Warmblüters".

Die Weiterentwicklung der experimentellen Arbeiten mit Farbstoffen erfolgte in doppelter Richtung. Einerseits erforschte man Resorption, Verteilung, Speicherung und Exkretion der Farbstoffe im Körper, andererseits suchte man Grundlagen für die experimentelle Therapie von Infektionskrankheiten zu gewinnen. Beide Forschungsrichtungen standen in enger Verflechtung miteinander.

Die Färbung fixierter Gewebe zu histologischen Zwecken hatte immer weitere Verfeinerung der selektiven Darstellung von Zellbestandteilen gebracht, und zwar sowohl der Struktur von Kern wie Protoplasma. Durch die Methoden der Supravital- und Vitalfärbung wurden weitere Fortschritte erzielt. Aber schon in diesen ersten Zeiten der Anwendung von Farbstoffen zu biologischen Forschungen begegnen wir bald dem ersten Prinzipienstreit. Im breitesten Ausmaß wurde die Frage diskutiert, ob durch die Farbstoffe präformierte Gebilde dargestellt würden, oder ob man die selektiv hervorgehobenen Einzelheiten als Kunstprodukte ansehen müsse. Außerdem stellte sich ein Teil der Forscher auf den Standpunkt, daß die selektive Anfärbung ein physikalischer Vorgang sei, ein anderer Teil war der Auffassung, daß es sich um chemische Reaktionen zwischen Zellbestandteil und Farbstoff handele. Heftige Fehde entbrannte. Die einseitigen Übersteigerungen in der Ausdeutung der Versuchsergebnisse waren sicher nicht von Vorteil für die Weiterentwicklung.

Eine besonders wichtige Rolle spielten die basischen Farbstoffe, wie z. B. Methylenblau, Neutralrot usw. Ehrlich war es gelungen, durch Methylenblau Nervenzellen und Neurofibrillen darzustellen. In der Färbung der Bakterien und insbesondere der Protozoen spielten Methylenblau und seine Abbauprodukte (polychromes Methylenblau, Methylenazur und verwandte Thiazinfarbstoffe) eine wichtige Rolle, insbesondere die Eosinazurkombinationen nach Romanowski-Giemsa. In der Behandlung der Malaria Quartana war dem Methylenblau ein kleiner Erfolg beschieden, während die Hoffnung, daß Methylenblau ein Antineuralgicum sein könnte, sich in der Praxis nicht bestätigen ließ.

Eine neue Ära der biologischen Farbstoffforschung eröffnete Ribbert, Bonn, durch seine 1904 veröffentlichten Vitalfärbungsversuche mit Lithiumkarmin. Dieser Farbstoff wird nur im Protoplasma bestimmter Körperzellen gespei-

chert, und zwar in einer ganz anderen Art als dies bei den vorher erwähnten basischen Farbstoffen der Fall ist. Jedoch beschränkte sich Ribbert darauf, nur das Speicherungs- bzw. Verteilungsbild des Lithiumkarmins zu beschreiben.

Ein neuer Auftrieb erfolgte durch die Anwendung der 1906/1907 von Mesnil und Nicolle beschriebenen trypanociden Farbstoffe wie z. B. Trypanblau und seiner Verwandten. Die trypanozide Wirkung dieser Farbstoffe erwies sich zwar praktisch als unzureichend, aber 1906 zeigte Bouffard, daß diese Farbstoffe sich ganz spezifisch im lebenden Organismus verteilen. — Arbeiten, die 1909 bis 1913 Goldmann fortsetzte und vertiefte.

Diese waren der Anlaß für Aschoff (vgl. seine Äußerungen im Vorwort zur Monographie über „Die vitale Karminspeicherung" von Kiyono, 1914), die Arbeiten Ribberts für die Entzündungslehre besser auszunützen. Es wurde die Parallele in der Speicherung von Karmin-, Azo- und Triphenylmethanfarbstoffen gezeigt und darauf hingewiesen, daß Zellen mit ähnlicher Funktion gleichartig und spezifisch hervorgehoben werden — Zellen, die später zusammenfassend „reticulo-endotheliales System" benannt wurden. Besonders wichtig erschien es zu erforschen, welche gemeinsame Funktion durch die Farbstoffe dargestellt wurde und wie die Speicherung im Protoplasma zustandekommt.

Diese Arbeiten wurden zur Zeit der Salvarsanentdeckung durchgeführt, einer Zeit, in der die „Seitenkettentheorie" das medizinisch-biologische Denken weitgehend beherrschte. „Receptoren" in Zellen, an Nähr-, Gift- und Arzneistoffen, „haptophore" und „toxophore" Gruppen, „Nutriceptoren" und wie diese Kunstausdrücke sonst noch alle lauten mögen, treten nach dieser Theorie in Reaktionen miteinander, die als chemische Reaktionen angesehen wurden. Die Reaktionsfähigkeit der Seitenketten ändere sich mit der chemischen Konstitution, und damit ändere sich auch die „Avidität".

Diese bildhaften Darstellungen, die noch durch Zeichnungen von Saugnäpfen und Tentakeln, Haken, Gabeln, Ösen usw. schematisch dargestellt wurden, haben zur damaligen Zeit als Arbeitshypothesen sicher ihren Wert gehabt. Vom Standpunkt des Naturwissenschaftlers aber aus müssen sie uns unbefriedigt lassen. Die scheinbar so einfache und klare Darstellungsmöglichkeit biologischer Vorgänge hat leider auch dazu beigetragen, die Forschung aufzuhalten. Vielfach werden an sich rätselhafte Vorgänge durch die Klarheit der schematischen Darstellung als gelöst angesehen.

Wenn auch Goldmann im Bann dieser Seitenkettentheorie gestanden hat, als er seine Arbeiten über „die äußere und innere Sekretion des Organismus im Lichte der vitalen Färbung" veröffentlichte, so ist es doch sein unbestreitbares und großes Verdienst, daß er neben einem umfangreichen experimentellen Material das funktionelle Moment gegenüber der althergebrachten morphologisch-deskriptiven Betrachtungsweise scharf hervorhebt und seine Untersuchungen mit Substanzen durchführte, die weitgehende Variation ihrer Konstitution gestatten.

Anschließend an diese Arbeiten konnten einerseits Evans und Schulemann, andererseits v. Möllendorf unabhängig voneinander und mit verschiedenen Methoden an einer großen Reihe saurer Azofarbstoffe zeigen, daß Resorption, Verteilung und Exkretion abhängig sind vom Lösungszustand der Farbstoffe, der seinerseits bedingt ist durch ihre Molekulargröße, ihre Konstitution und die Vorgeschichte und das Milieu ihrer Lösung. Chemisch ganz heterogene Substanzen verhalten sich biologisch ähnlich, wenn die physiko-chemischen Eigenschaften ihrer Lösungen ähnlich miteinander sind, wie z. B. Karmin, Azofarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Eisenzucker, Huminsäuren, kolloidgelöste Metalle wie Gold, Palladium usw. Besonders auffallend ist die Tatsache, daß alle diese Farbstoffe und Kolloidteilchen im Potentialgefälle zur Anode wandern, daß es sich also um Teilchen mit negativer Ladung handelt. Aber die Eigenschaften solcher Lösungen werden weitgehend variiert durch die Vorgeschichte der Lösung, das Lösungsmittel und das Milieu, d. h. der Verdünnungsgrad, die Temperatur, das Alter, der Elektrolyt- und Kolloidgehalt, der Zusatz peptisierender Mittel usw. ändern weitgehend die additiv und konstitutiv primär bedingten Eigenschaften der Substanzen.

Auch auf diesem Gebiet der Vitalfärbung hat es nicht an extremen Ausdeutungsversuchen gefehlt. Erwähnt seien in dieser Hinsicht nur die Arbeiten von Keller und seinen Mitarbeitern, die bestrebt waren, auf dieser Basis eine „Elektro-Physiologie" zu schaffen.

Eine wesentliche Weiterentwicklung ist den Arbeiten Bennhold's über die Vehikelfunktion der Plasmabestandteile, insbesondere der Albumine und Globuline, zu danken. Von Jancso zeigte in Versuchen zur Speicherung in durch-

strömten überlebenden Organen, welche Rolle das Fibrinogen für den Speicherungsvorgang spielt. Die Fragen der Permeabilität von Grenzflächen als eine der Grundlagen der Substanzaufnahme und -wirkung traten in den Vordergrund des Interesses. Ihre große Bedeutung für die Therapie wurde erhärtet durch die Arbeiten von Warrington Yorke und v. Jançso. Unabhängig und mit verschiedenen Methoden zeigten diese beiden Forscher auf dem Gebiet der Arzneifestigkeit, von wie ausschlaggebender Bedeutung für die Wirkung das Permeabilitätsproblem ist.

Daß der Farbstoffcharakter einer Verbindung für ihre therapeutische Wirkung nicht nur unnötig, sondern meist sogar unerwünscht ist, hat mit besonderer Klarheit erstmalig Röhl hervorgehoben. Ausgehend vom Trypanblau und verwandten Diazofarbstoffen konnte er in gemeinsamen Arbeiten mit Günther zeigen, daß auf Baumwolle farblos aufziehende Naphthalinderivate, wie z. B. die Schwefelrotsäure R, eine gewisse trypanocide Wirkung besitzen. Die Weiterentwicklung dieser Entdeckung durch Heimann, Dressel, Kothe und Ossenbeck führte zur Darstellung des farblosen Bayer 205 oder Germanin.

Dem Methylenblau kommt, wie schon erwähnt, eine gewisse therapeutische Wirkung gegen die Infektion des Menschen mit Plasmodium malariae (malaria quartana) zu. In der Zusammenarbeit mit Röhl, dessen überragender Verdienste auf dem Gebiet der experimentellen Therapie von Infektionskrankheiten ich auch in Ihrem Kreis besonders gedenke, gelang es meinen Mitarbeitern — Schönhöfer und Wingler — und mir, zunächst durch Änderung der Alkylseitenketten die Wirkung des Methylenblau zu verstärken. Durch Übertragung der so an Farbstoffen der Methylenblaureihe gewonnenen Erfahrungen auf farblose Aminochinolinderivate kamen wir zu Substanzen ohne Farbstoffcharakter, die in Form von Plasmochin und Certuna sich als wirksame Arzneistoffe gegen Malariainfektion erwiesen haben. Die Übertragung der so gewonnenen Erfahrungen durch Mietzsch und Maus — in Zusammenarbeit mit Kikuth — auf die Farbstoffe der Akridinreihe führte zur Auffindung weiterer gegen Malariaplasmodien wirksamer Arzneistoffe, die bei einer dem Chinin analogen Wirkung aber wieder Farbstoffcharakter haben.

Auch auf dem Gebiet der Therapie durch Bakterien bedingter Infektionskrankheiten beobachten wir, wie die Entwicklung vom Farbstoff weg zum wertvollen farblosen Arzneistoff führt. Hatte Eisenberg zunächst in vitro gezeigt, daß den Chrysoidinfarbstoffen eine gewisse Wirkung gegenüber grampositiven Bakterien (Kokken) zukommt und hatte Ostromyslenski diese Arbeiten weiterentwickelt und auf das Gebiet der Aminoazopyridine übertragen, so führte die Einführung der Sulfonamidgruppe in diese Farbstoffe Mietzsch und Klarer in der Zusammenarbeit mit Domagk zur Auffindung des Farbstoffes „Prontosil". Durch die Arbeiten von Levaditi und seiner Mitarbeiter wurde später gezeigt, daß auch bereits die farblosen Spaltprodukte dieses Azofarbstoffes therapeutisch wertvoll sind.

Diese Beispiele ließen sich noch unschwer vermehren. Wichtiger aber erscheint es mir, gerade in diesem Kreis der Kolloidforscher zu einigen allgemeineren Schlußfolgerungen zu kommen.

Von der chemischen Konstitution einer Verbindung hängen ihre sämtlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften ab, und abhängig von diesen wiederum ist ihre Resorption, Verteilung, Exkretion und Wirkung.

Diese chemischen und physikalischen Eigenschaften und damit ihre Auswirkungen werden noch weitgehend variiert durch die gegebenen Vorbedingungen, d. h. einerseits durch die Vorgeschichte der Lösung (Konzentration, Temperatur, Alter usw.), andererseits durch das Milieu (Elektrolyt-, Kolloidzusatz usw.). Mitbestimmend sind außerdem die Eigenschaften des Substrates, auf das die Substanzen einwirken, denn die Zellen verhalten sich keineswegs nur rein passiv gegenüber den Verbindungen, mit denen sie in Berührung kommen. Der Ablauf des Stoffwechsels der Zellen wird von den Substanzen, mit denen sie in Berührung kommen, beeinflußt und umgekehrt werden sie im Zellstoffwechsel verändert, natürlich in jeweils ganz verschiedenem Ausmaß.

Die chemischen Verbindungen besitzen eine Fülle der verschiedensten chemischen und physikalischen Eigenschaften, die durch ihre Natur und Konstitution bedingt sind und durch äußere Einflüsse weitgehend variiert werden können. Unsere vorangehenden Betrachtungen über Farbstoffcharakter und Arzneistoffwirkung haben uns gezeigt, daß diese beiden Faktoren nicht in innerem Zusammenhang zueinander stehen. Es wirken sich also die vielen Eigenschaften einer Verbindung bei den einzelnen Verwendungszwecken keineswegs alle gleichzeitig aus.

So kann nach dem Verwendungszweck eine Auswahl getroffen werden. Der Färber z. B.

wünscht Affinität zur Textilfaser und Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums. Der Therapeut hingegen wünscht Affinität zur Zelle, auf die er wirken will, legt aber keinen Wert darauf, den Patienten zu färben.

Diese Betrachtung aber könnte leicht zu einem Trugschluß führen, wenn wir uns nicht noch einmal vergegenwärtigen würden, daß das Zusammenwirken vieler Eigenschaften einer Verbindung die Verteilung und Wirkung der Substanzen im Organismus bedingt. Es würde falsch sein zu versuchen, nur eine Eigenschaft einer Verbindung verantwortlich zu machen für Verteilung und Wirkung. So begegnen wir beispielsweise den „homologen Reihen" im Gebiet der Schlafmittel, Narkotica, Lokalanästhetica, Analgetica, Desinfektionsmittel usw. Mit der Länge der Seitenketten wächst die Lyophilie einer Verbindung und zunächst auch parallel damit die Wirkung. Aber das findet sehr bald seine Grenzen. Während mit wachsender Seitenkette die Lyophilie mehr und mehr zunimmt, treten sehr bald Verhältnisse ein, die beispielsweise durch Aufhebung der Resorption die pharmakologische Wirkung der Substanzen beseitigt. Ihre charakteristische Eigenschaft wird also variiert und überlagert durch andere Eigenschaften der gleichen Verbindung. Wäre ferner auch die Wirkungsqualität allein abhängig von wachsender Länge der aliphatischen Seitenkette, so bliebe unerklärbar, warum die eine Verbindung ein Schlafmittel, die andere ein Narkoticum, wieder eine andere ein Lokalanästheticum usw. ist.

Wir wissen außerdem, insbesondere durch die eingehenden Untersuchungen, die auf dem Gebiet der substituierten Barbitursäuren vorliegen, wie außerordentlich abhängig Wirkungsintensität und -qualität von der Stabilität bzw. Labilität der Substanzen im Stoffwechsel ist.

So wird es meines Erachtens deutlich erkennbar, wie dringend notwendig es ist, einseitige Betrachtungen zu vermeiden, wenn praktisch brauchbare Ergebnisse erreicht werden sollen.

Das Virusproblem vom chemischen Gesichtspunkt aus.

Von Feodor Lynen.

(Eingegangen am 5. Oktober 1938)

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayrischen Akademie der Wissenschaften, München.)

Die Chemie hat in den letzten drei Jahren mit die großartigsten Erfolge in der Virusforschung erzielt, ihr neue Wege gewiesen und diese eigenartigen Krankheitserreger ihrer Geheimnisse teilweise beraubt, so daß es nunmehr bereits möglich ist, das Virusproblem vom chemischen Gesichtspunkt aus zu behandeln. Es liegt darum auch nicht im Rahmen dieses Referates, die pathologischen Funktionen der verschiedenen Virusarten zu beschreiben, als vielmehr ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften aufzuzählen und die Untersuchungsmethoden zu schildern, mit deren Hilfe ein gewisser Einblick in das Wesen und den Aufbau dieser Krankheitserreger möglich war.

Der erste Angriff der Kolloidforscher auf das Virusproblem fiel mit dem Versuch zusammen, die Größe der verschiedenen Viren zu bestimmen. Drei Methoden wurden zur Lösung dieser Aufgabe herangezogen, und zwar: Ultraviolettmikroskopie, Ultrafiltration und Ultrazentrifugation.

Nach Abbe und Helmholtz ist die Leistungsfähigkeit eines Mikroskopes dadurch begrenzt, daß nur solche Objekte zur Abbildung gelangen, deren Größe den kritischen Betrag einer halben Wellenlänge mehrfach überschreitet. Für sichtbares Licht liegt diese Grenze bei ungefähr 275 mμ. Will man nun Körper mit einem noch kleineren Durchmesser abbilden, so muß man zur Beleuchtung das kurzwelligere ultraviolette Licht verwenden. Auf diese Weise kann man die Leistungsfähigkeit des Mikroskops bis zu ungefähr 100 mμ heraufsetzen. Selbstverständlich müssen bei derartigen Mikroskopen die Linsensysteme aus Quarz bestehen, der im Gegensatz zu gewöhnlichem Glas die ultravioletten Strahlen nicht absorbiert. Einige Schwierigkeiten bereitet dabei die genaue Fokussierung des Präparates, da die Bilder ja für das Auge nicht sichtbar sind und nur photographiert werden können. Barnard (1), der diese Methode in die Virusforschung eingeführt hat, geht so vor, daß er das Objekt zuerst bei sichtbarem monochromatischem Licht scharf einstellt, den Unterschied in den Brennweiten für gewöhnliches und ultraviolettes Licht von bekannter Wellenlänge berechnet und dann mit Hilfe dieser Differenz auf das ultraviolette Licht umfokussiert. Ein Unsicherheitsfaktor der Ultraviolettmikroskopie bleibt aber die Entscheidung darüber, ob das Bild eine wirkliche Abbildung des Objektes oder nur eine Beugungs-

figur darstellt, was eigentlich nur in Verbindung mit anderen Methoden festgestelllt werden kann. Da die Ultraviolettmikroskopie aber stets Maximalzahlen ermittelt, ist sie eine wertvolle Stütze für andere Meßmethoden.

Fig. 1. Elementarkörperchen der infektiösen Ektromelie. A: im sichtbaren Licht (×1250); C, D: im ultravioletten Licht (×3200); B: Bazillus Prodigiosus im ultravioletten Licht (×3200). [Nach J. E. Barnard (1)].

Es ist vielleicht noch zu erwähnen, daß neuerdings Krause (2) das noch stärker vergrößernde Elektronenmikroskop zur Sichtbarmachung des Vakzinevirus herangezogen hat.

Die Ultrafiltration wurde von Bechhold (3) im Institut für Kolloidforschung zu Frankfurt am Main entwickelt. Das Ultrafilter, meist eine Gallerte aus Kollodiumwolle, ist ein Sieb, mit dessen Hilfe es einmal möglich ist, disperse Systeme zu fraktionieren und zum anderen die Größe eines Kolloids zu bestimmen. Die Herstellungsweise der Membran bringt es mit sich, daß sie in ihrer Struktur einem Kugelhaufen mit horizontaler und vertikaler Durchlässigkeit gleicht. In der Praxis kann man jedoch die horizontale Durchlässigkeit vernachlässigen. Das Ultrafilter stellt sich demnach als eine poröse Membran dar, deren wirksame Poren aus sehr langen, dabei aber relativ geraden Kanälen bestehen, die aus den Lücken zwischen den aggregierten Nitrozellulosepartikelchen in übereinanderliegenden Schichten gebildet werden. Normalerweise besitzt eine derartige Kollodiummembran verschieden große Poren, weshalb sie für Größenbestimmungen an Kolloiden ungeeignet ist. Erst die systematischen Untersuchungen Elford's (4) führten schließlich zu Filtern mit nahezu gleichgroßen Poren, den Gradokollfiltern.

Gleichzeitig damit war aber auch die Möglichkeit gegeben worden, durch entsprechende Zusätze sowohl äußerst feine als auch sehr grobe Membranen (10—3000 mμ) herzustellen. Dabei gilt die allgemeine Regel, daß Stoffe, die Nitrozellulose lösen (z. B. Eisessig), die Porengröße verkleinern, während nichtlösende Reagenzien (z. B. Wasser) den entgegengesetzten Effekt erzielen. Ein Ultrafilter ist durch die maximale und durch die mittlere Porengröße charakterisiert. Erstere ermittelt man aus dem „Blasendruck", d. h. aus demjenigen Druck, der nötig ist, um durch das angefeuchtete Filter Luft zu pressen, während die mittlere Porengröße aus der Durchflußgeschwindigkeit nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz abgeleitet wird.

Die Poren einer Membran sind ungefähr 100 bis 10000mal so lang als breit und es ist daher verständlich, daß Oberflächenkräfte zwischen disperser Phase und Filtermaterial bei der Ultrafiltration eine große Rolle spielen.

Preßt man die Lösung eines einheitlichen Kolloids durch ein Filter mit ausreichender Porengröße und trägt die Konzentration des ablaufenden Filtrats in Abhängigkeit von der Menge desselben auf, so ergibt sich Kurve I von Fig. 2. Kurve II gibt das Ergebnis eines Versuches wieder, bei dem eine inhomogene Lösung zur Anwendung kam, deren Bestandteile teilweise vom Filter zurückgehalten wurden. Zuerst wird das Kolloid vom Filter adsorbiert, und erst wenn alle aktiven Stellen besetzt sind, fließt die Lösung ungehindert durch. Die ad-

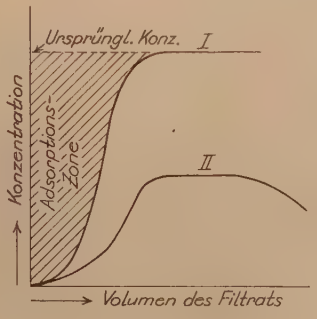


Fig. 2. [Nach W. J. Elford (4)]

sorbierten Teilchen verringern aber das Lumen der Pore, was zur Folge hat, daß ein Teilchen mit einem bestimmten Durchmesser von einem Filter mit entsprechender Porengröße zurückgehalten wird und erst eine gröbere Membran die Filtration zuläßt. Der Faktor, der die Größe des Teilchens mit dem Durchmesser der Pore verbindet, ist von den Begleitstoffen des Kolloids in der Lösung und außerdem von seinem absoluten Volumen abhängig. Elford, der die Größe der verschiedenen Virusarten durch Ultrafiltration ermittelt hat, schaltet den ersten Faktor dadurch aus, daß er immer im gleichen Medium, nämlich in Fleischbrühe vom $p_H = 7{,}6$ arbeitet. Die zweite Variable wird von dem englischen Forscher durch eine Eichkurve eliminiert, die er aus Filtrationsversuchen mit Teilchen von bekannter Größe konstruiert hat.

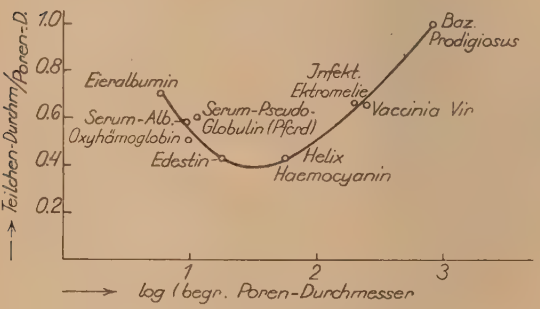


Fig. 3. Eichkurve für Gradokollfilter. [Nach W. J. Elford (4)]

Teilchendurchmesser = F × Porendurchmesser

begr. Porendurchmesser (in mμ)	Faktor F
10— 100	0,33—0,50
100— 500	0,50—0,75
500—1000	0,75—1,0

Auf diese Weise ist es möglich, aus dem Filtrationsendpunkt, d. h. aus dem Durchmesser der Membran, die auch unter den günstigsten Bedingungen kein Virusteilchen mehr durchläßt, die Größe desselben zu bestimmen.

Auf die Methode der Ultrazentrifugation brauche ich nicht näher einzugehen; das ist im Aufsatz The Svedberg's von berufenerer Seite aus geschehen. Ich möchte nur erwähnen, daß Bechhold (5) mit einer einfachen Laboratoriumszentrifuge bei 10000 bis 15000 Umdrehungen pro Minute seine Größenbestimmungen an verschiedenen Virusarten durchführte. Mit dieser Zentrifuge konnte selbstverständlich keine störungsfreie Sedimentation erzielt werden. Der Ausschleuderungsvorgang stellt sich daher ungefähr folgendermaßen dar: Es bildet sich hier ebenso wie beim störungsfreien Zentrifugieren ein Belag von abgesetzten Teilchen, deren Menge mit der Zeit des Zentrifugierens ständig zunimmt. Die Konzentration der überstehenden Lösung nimmt dementsprechend dauernd ab, jedoch ohne daß sich dabei irgendwelche Schichten ausbilden. Die Vibrationen der Zentrifuge verhindern, einem Rührer vergleichbar, jede Inhomogenität innerhalb der Flüssigkeit. Andererseits können sie jedoch die fest am Boden haftenden Teilchen nicht mehr aufwirbeln. Das Absetzen der Teilchen schreitet daher fort, die Konzentration der überstehenden Lösung nimmt entsprechend ab, und zwar um so rascher, je größer die Senkungsgeschwindigkeit und damit die Teilchengröße ist.

Formel zur Berechnung:

$$C = C_0 \cdot e^{-\frac{R}{h} \cdot kT}$$

und

$$k = \frac{2}{9} \cdot \frac{\varrho^2 (\sigma - \sigma') w^2}{\eta},$$

wobei C_0 = Anfangskonzentration; C = Konzentration nach Ablauf der Zeit T; R = Entfernung des Bodens des Zentrifugenrohres von der Achse; h = Höhe der Flüssigkeitsschicht; ϱ = Radius des Teilchens; σ = spezifisches Gewicht des Teilchens; σ' = spezifisches Gewicht der Flüssigkeit; w = Winkelgeschwindigkeit der Zentrifuge; η = Viskosität der Flüssigkeit.

Die Ergebnisse der Größenbestimmung bei verschiedenen Virusarten nach den drei Methoden sind in Tabelle I zusammengestellt:

Tabelle I. Größe der Virusarten in mμ nach Barnard, Bechhold, Elford*).

	Ultraviolett-Photogr. (Barnard)	Zentrifuge (Bechhold)	Ultrafiltration (Elford)
Variola-Vakzine . .	160—170	160—180	125—175
Kanarienvirus . .	160—170	120	125—175
Herpes simplex . .		200	100—150
Ektromelie	130—140		100—150
Borna-Virus . . .	110—140		85—125
Lymphogran. inguin.			125
Rabies fixe			125
Influenza		85—100	80—120
Hühnerpest . . .	70—110	110	60—90
Rous-Sarkom . .		70	75—100
Vesikular-Stomatitis			75—100
Rift-Tal-Fieber . .			30
Tabak-Mosaik . .		50	25
Gelbfieber			22
Louping ill			18
Poliomyelitis . . .			10
Maul- und Klauenseuche .			8—12

*) Zusammengestellt von K. Herzberg, Klin. Wschr. 15, 1666 (1936).

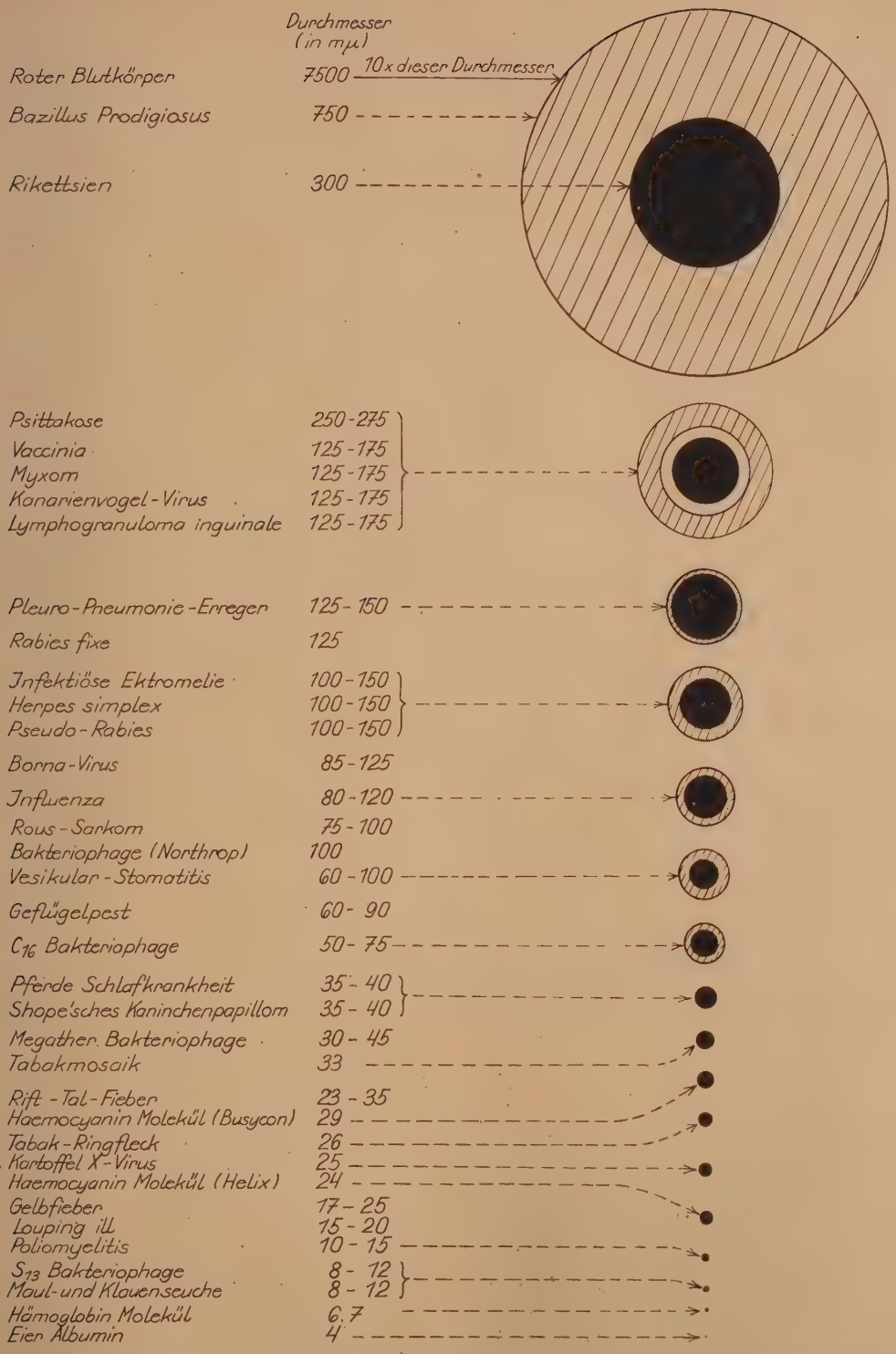


Fig. 4. Relative Größen von Viren, Bakteriophagen, rotem Blutkörperchen, Bazillus Prodigiosus, Rikettsien, Pleuro-Pneumonie-Erreger und Eiweißmolekülen [nach W. M. Stanley (6c, e)].

Wir wollen zuerst einmal nur die großen Viren betrachten. Was bedeutet bei ihnen die gute Übereinstimmung in den verschieden gemessenen Werten? Die bei der Ultrafiltration und Ultrazentrifugation notwendigen Konzentrationsbestimmungen wurden unter Ausnützung des Ansteckungsvermögens ausgeführt. In diesem Fall mißt man also die Größe des Krankheitserregers. Im Ultramikroskop hingegen wird der Durchmesser des sichtbaren Elementarkörperchens gemessen. Da nun beide Werte im einzelnen Fall nahezu gleich sind, ist die Identität von Virus und Elementarkörperchen sichergestellt.

Aber noch ein interessantes Ergebnis ist durch die Größenbestimmungen zutage gefördert worden, das am besten in Fig. 4 zum Ausdruck kommt.

Hier sind die Querschnitte der einzelnen Viren und Bakteriophagen unter Annahme einer kugeligen Gestalt gezeichnet und daneben auch die Dimensionen der kleinsten Lebewesen und größerer Moleküle. Zwischen Lebewesen und Molekülen klafft eine Lücke und gerade in diese Lücke schieben sich die Viren und Bakteriophagen ein.

Die eigentliche chemische Virusforschung aber hatte die Reindarstellung eines Virus zur Voraussetzung. Damit eine Anreicherung jedoch Aussicht auf Erfolg hat, müssen drei Vorbedingungen erfüllt sein. Das wirksame Agens muß eine gewisse Stabilität gegenüber chemischen Reagenzien besitzen, Ausgangsmaterial muß in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen und außerdem muß eine spezifische Testmethode zur Wirksamkeitskontrolle vorhanden sein. Diese drei Forderungen sind bei der Mosaikkrankheit des Tabaks erfüllt, und so kam es, daß der Amerikaner Stanley (6) gerade an dieser Virusart seine Untersuchungen begann.

Fig. 5a. Blätter einer mosaikkranken Tabakpflanze. Die Blätter sind im Gegensatz zu gesunden Blättern desselben Alters (Fig. 5b) hell- und dunkelgrüngefleckt und verkrüppelt [nach F. O. Holmes (27)].

Als Testmethode diente ihm die von Holmes, Samuel und Bald ausgearbeitete „Halbblättermethode". Holmes (7) hatte zeigen können, daß Blätter von Nicotinia oder auch von Phaseolus vulgaris als Reaktion auf das Einreiben mit dem Saft kranker Tabakpflanzen nach 2 bis 3 Tagen „lokale nekrotische Verletzungen", d. s. scharf umgrenzte gelbe Flecken aufweisen. Die Anzahl dieser Nekrosen steht nun in direktem Zusammenhang mit der Wirksamkeit des angewandten Präparates, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist.

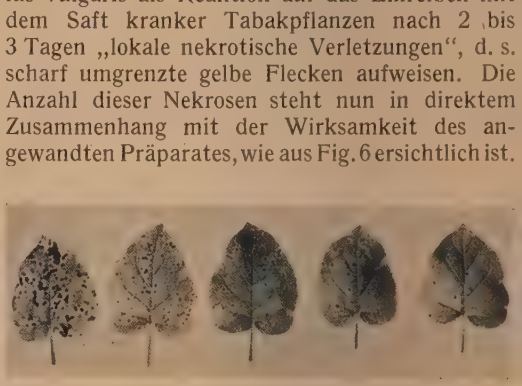


Fig. 6. Lokale Verletzungen an Nicotinia glutinosa in Abhängigkeit von der Verdünnung des ansteckenden Preßsaftes (1:1, 1:3,16, 1:10, 1:100, 1:1000). [Nach F. O. Holmes (7)]

Um die Unterschiede in der Empfindlichkeit bei den einzelnen Blättern auszuschalten, gingen Samuel und Bald (8) so vor, daß sie die eine Hälfte eines Blattes mit dem auszutestenden Viruspräparat einrieben, die andere Hälfte aber gleichzeitig mit einem Standardpräparat infizierten. Stanley wählte nun außerdem die Konzentration der Lösungen noch so, daß auf beiden Blatthälften nahezu dieselbe Anzahl Nekrosen auftrat und konnte auf diese Weise den Fehler dieser quantitativen Bestimmung auf 10 Proz. herabsetzen (9).

Ausgerüstet mit dieser Testmethode untersuchte Stanley zuerst die Widerstandsfähigkeit des Virus gegen chemische Agenzien (10). Die Aktivität bleibt zwischen $p_H 2$ und 8 vollständig erhalten und von chemischen Substanzen vernichten die Wirksamkeit nur solche, von denen man weiß, daß sie Oxydationsmittel, Eiweißfällungsmittel oder Stoffe sind, welche die H-Ionenkonzentration auf einen als unerträglich bekannten Wert verschieben. Außerdem wird das Virus durch Verdauung mit Pepsin inaktiviert. Diese Tatsachen wiesen auf eine eiweißartige Natur des Virus hin und dementsprechend wurde auch die Reindarstellung (11) (6a) der anstecken-

den Substanz mit den Methoden der Eiweißchemie durchgeführt, die besonders von Northrop (12) für die kristallisierten Enzymproteine entwickelt worden waren.

2 oder 3 Wochen nach der Infektion wurden die kranken Tabakpflanzen abgeschnitten, sofort gefroren, gemahlen und nach dem Auftauen ausgepreßt. Die Globulinfraktion des Saftes, der durch eine Filtration über Cellit vorgereinigt worden war, wurde 2- bis 3mal mit Ammonsulfat ausgesalzen. Die so erhaltene, schwach gefärbte Substanz wurde in Wasser aufgenommen, mit Säure auf p_H 4,5 gebracht und an Cellit adsorbiert. Die nachfolgende Elution bei p_H 7 lieferte eine farblose, opaleszierende Lösung, aus welcher durch Zusatz von Ammonsulfat und Essigsäure das Virus in Nadelkristallen abgeschieden wurde.

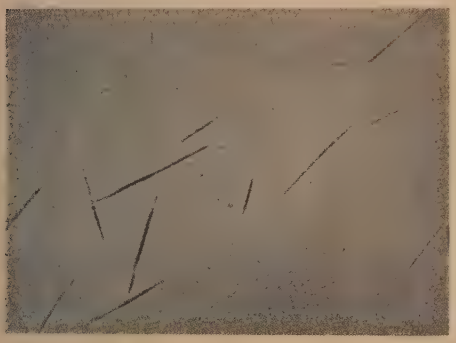


Fig. 7. Tabakmosaikvirus-Kristalle (×675) [nach W. M. Stanley (6b)].

Die erste Frage, die es nun zu entscheiden galt, war: Ist dieses kristallisierte Protein das Virus oder ist nur eine Verunreinigung für die Wirksamkeit verantwortlich zu machen? Alle Versuche, die Stanley zur Beantwortung dieser Frage anstellte, sprachen für die Identität von Protein und Virus. So stimmten die kristallisierten Präparate aus verschiedenen Aufarbeitungen in allen Eigenschaften, auf die ich später noch zu sprechen kommen werde, genau überein. Auch aus kranken Bohnen, Tomaten, Spinat und Phloxpflanzen, die alle für die Tabakmosaikkrankheit anfällig sind, konnte als Träger der Ansteckungsfähigkeit ein und derselbe Eiweißkörper (13) isoliert werden. Dieses Protein behielt seine Aktivität auch nach 15maligem Umkristallisieren bei, obwohl dabei 80 Proz. vom ursprünglich vorhandenen Eiweiß in den Mutterlaugen geblieben war (13). Weitere Beweise für die Identität von Virus und isoliertem Protein liegen in der Übereinstimmung der Ultraviolettabsorption der Kristalle mit dem Zerstörungsspektrum der Virusaktivität (14) und in den vergeblichen Versuchen, die Wirksamkeit durch Dialyse oder Ultrazentrifugation vom Eiweißkörper abzutrennen (15). Da alle Experimente dafür sprachen, daß die kristallisierte Substanz tatsächlich das aktive Virus darstellt, konnte Stanley an die chemische Untersuchung dieses Stoffes herangehen.

Wie schon gesagt, besitzen die kristallisierten Präparate die Eigenschaften eines Eiweißkörpers. Sie geben positive Biuret-, Millon-, Folin-, Xanthoprotein- und Glyoxylsäurereaktion. Die Elementaranalyse ergab 50,7 Proz. C, 7,6 Proz. H, 16,6 Proz. N, 0,5 Proz. P, 0—0,2 Proz. S, 0,5 Proz. Asche, Werte, wie man sie für ein Protein erwartet. Der Phosphor ist in einer Nukleinsäure gebunden, die durch Erhitzen auf 90°, mit Natronlauge oder Eisessig unter Verlust der Wirksamkeit vom Eiweiß abgetrennt werden kann und die Eigenschaften der Hefenukleinsäure zeigt (16), (17). Eiweiß und Nukleinsäure sind die beiden Bausteine des Virus, andere Bestandteile konnten nicht aufgefunden werden. Der Erreger der Tabakmosaikkrankheit ist also ein Nukleoprotein, das in den bisher beschriebenen chemischen Eigenschaften keinerlei Besonderheit gegenüber bekannten Eiweißkörpern besitzt. Eine solche wurde aber bei der Molekulargewichtsbestimmung erhoben. Die üblichen Methoden des osmotischen Drucks und der Dialyse lieferten keine exakten Ergebnisse, erst die Ultrazentrifugation nach Svedberg ermöglichte eine Messung. Als Sedimentationskonstante wurde ein Wert von 174×10^{-13} cm sec^{-1} dyn^{-1} ermittelt, was bei Annahme einer Asymmetriekonstanten von 1,3 einem Molekulargewicht von 17000000 entspricht (18). Diese Zahl übertrifft auch das Molekulargewicht des Helix Hämocyanins, des Atmungsträgers einer Schnecke um mehr als das Doppelte, die gewöhnlichen Proteine ungefähr um das Hundertfache. Dieses ausnehmend hohe Molekulargewicht ermöglicht nun ein zweites, weit eleganteres Anreicherungsverfahren des Virus in der von Bauer, Pickels und Wyckoff entwickelten präparativen Ultrazentrifuge (19), in welcher Flüssigkeitsmengen von 100 Kubikzentimeter und mehr einem Gravitationsfeld vom 60000fachen der Erdschwere ausgesetzt werden können. Die Anreicherung des Tabakmosaikvirus gestaltet sich dabei folgendermaßen (6a, 20):

Der wie üblich hergestellte Pflanzenextrakt wird zuerst 2 Stunden lang diesem starken Feld ausgesetzt, wodurch die gesamte Aktivität in den Bodensatz geschleudert wird. Zur weiteren

Reinigung wird er in Wasser aufgenommen, unlösliche Bestandteile bei niedriger Tourenzahl abzentrifugiert und anschließend das Virus abermals ausgeschleudert. 2- bis 3malige Wiederholung der ganzen Prozedur liefert ein vollständig einheitliches Produkt, das ohne weiteres in der Zentrifuge kristallisiert. Diese Reinigungsmethode hat außer der Einfachheit auch noch den Vorzug vor der chemischen Anreicherung, daß sie das Virus im Verlaufe der Isolierung vor schädlichen Einflüssen, wie p_H-Änderung oder hoher Salzkonzentration bewahrt und somit auch bei weniger beständigen Virusarten anwendbar zu sein versprach.

Doch nun zurück zu den Eigenschaften des Tabakmosaikvirusproteins. Von den gewöhnlichen Eiweißfällungsmitteln wird es niedergeschlagen. Trichloressigsäure, Phosphorwolframsäure, Tannin, Bleiazetat, Alkohol und Azeton fällen das Protein und damit parallelgehend auch die Wirksamkeit. Der isoelektrische Punkt liegt bei $p_H = 3{,}5$. Das spezifische Gewicht von 1,35 (6b, 16) ist der bei Eiweißkörpern übliche Wert. Auch die Ultraviolettabsorption, die, wie schon gesagt, mit dem Zerstörungsspektrum der Virusaktivität übereinstimmt, ist die Absorption eines Eiweißkörpers. Die Untersuchung der p_H-Stabilität mit Hilfe der Ultrazentrifuge (21) förderte das interessante Ergebnis zutage, daß zwischen p_H 2 und 8 das Protein unverändert bleibt, bei H-Ionenkonzentrationen kleiner als 2 oder größer als 8 jedoch das große Molekül in kleinere Bruchstücke zerfällt, was mit dem Absinken der Wirksamkeit außerhalb dieses Stabilitätsbereiches genau übereinstimmt. Die Dissoziation in kleinere Bruchstücke ist nicht wie bei den hochmolekularen Hämocyaninen reversibel. Inaktivierung ist jedoch nicht immer mit vollständiger Zerstörung des Moleküls verbunden. Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, Formaldehyd, salpetriger Säure und ultraviolettem Licht führt zwar zur Vernichtung der Wirksamkeit (22), bewirkt aber keine Änderung in der Sedimentationskonstanten, in den serologischen Eigenschaften und in der Kristallisierbarkeit. Durch die Inaktivierung sind also keine tiefgreifenden Änderungen im Proteinmolekül vorgenommen worden. Das genaue Studium der Reaktion mit Formaldehyd ergab (23), daß dabei gleichzeitig die Aktivität, die Zahl der freien Amino- und die Folin's Tyrosin Reagens reduzierenden Gruppen abnimmt. Durch Dialyse bei p_H 3 kann die Wirksamkeit teilweise wiederhergestellt werden. Die Tatsache, daß dabei Amino- und reduzierende Gruppen wieder zunehmen, zeigt, daß diese Gruppen maßgebend am Aufbau des aktiven Virus beteiligt sind.

Einen weiteren Einblick in den Aufbau der Virusproteine gab die Röntgenstrahlenanalyse, die in erster Linie von den Engländern Bawden, Pirie, Bernal und Fankuchen (24) auf dieses Problem angewandt wurde. Bawden und Pirie (16), die sich neben Stanley am ausgiebigsten mit dem Nukleoprotein der Tabakmosaikkrankheit beschäftigt haben, hatten beobachtet, daß sich eine 2 oder höherprozentige Lösung dieses Eiweißkörpers beim Stehen in zwei Schichten trennt. Die untere Schicht, obwohl im durchfallenden Licht klar, ist doppelbrechend, weshalb sie von den englischen Forschern als „flüssig kristallin" bezeichnet wurde. Die obere, weniger konzentrierte Schicht hingegen zeigt erst beim Strömen Doppelbrechung.

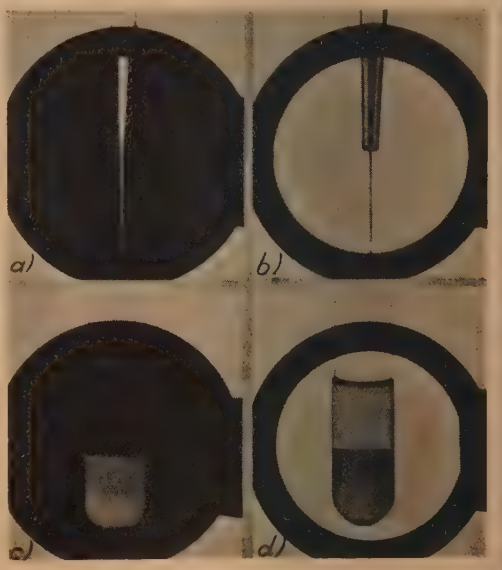


Fig. 8. a) Doppelbrechender Strahl einer Lösung von Tabakmosaik-Virusprotein, die aus einer Pipette ausfließt. Zwischen 2 gekreuzten polarisierenden Platten aufgenommen, deren Schwingungsebenen mit dem Flüssigkeitsstrahl einen Winkel von 45° bilden. b) Dasselbe System zwischen parallelen pol. Platten photographiert. Der doppelbrechende Strahl erscheint jetzt dunkler als der Hintergrund. c) Eine Tabakmosaik-Virusproteinlösung, die sich beim Stehen in zwei Schichten getrennt hat. Die Aufnahme zwischen gekreuzten pol. Platten zeigt, daß die Bodenschicht spontan doppelbrechend ist, während die Oberschicht dieses Phänomen nicht besitzt. d) Dasselbe System zwischen parallelen pol. Platten photographiert [vgl. b)].
[Nach M. A. Lauffer, W. M. Stanley (37).]

Dieses optische Phänomen ist am einfachsten dadurch zu erklären, daß in beiden Fällen parallelorientierte stäbchenförmige Teilchen vorliegen. Während bei der verdünnten Oberschicht diese Anordnung erst beim Strömen eintritt, liegt sie in der konzentrierteren Bodenschicht schon beim Stehen vor. Infolge der höheren Konzentration besitzen die einzelnen Partikelchen keine freie Drehbarkeit mehr und lagern sich daher in einer mehr oder weniger parallelen Richtung aneinander. Diese Annahmen stimmen auch mit den Ergebnissen der Röntgenstrahlenanalyse überein. Als mit dieser Methode nun auch Stanley's „Kristalle" untersucht wurden, stellte sich heraus, daß dieselben nur eine zweidimensionale Regelmäßigkeit des Aufbaus besitzen, also nur als „Parakristalle" oder „Fibrillen" anzusprechen sind. Ihre Struktur stellt sich dann folgendermaßen dar.

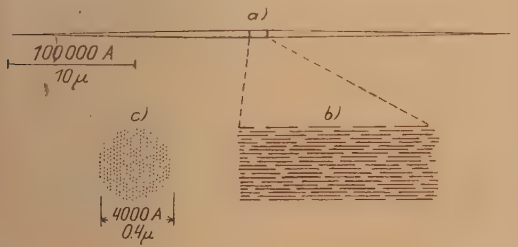


Fig. 9
a) Typischer „Kristall", b) Längsschnitt, c) Querschnitt.
[Nach I. D. Bernal, I. Fankuchen (24).]

Die langen Moleküle sind mit einer vollkommenen hexagonalen, zweidimensionalen Regelmäßigkeit senkrecht zu ihrer Länge gepackt, zeigen jedoch keinerlei Regelmäßigkeit der Molekülanordnung in Richtung ihrer Länge. Überraschend an den Untersuchungen der Engländer war aber die Feststellung, daß die Moleküle selbst eine erstaunlich hohe Regelmäßigkeit des inneren Aufbaus zeigen (25). Sie besitzen eine quasireguläre Struktur, die aus Einheiten von gleichem Charakter gebildet ist. Bawden und Pirie vertreten die Ansicht, daß im Verlauf der Reinigung eine Aggregation der nativen Virusmoleküle stattgefunden hat und belegen ihre Anschauungen durch vergleichende Untersuchungen des Ansteckungsvermögens, der Filtrierbarkeit und der optischen Eigenschaften von Rohextrakt und kristallisiertem Protein (16).

Vergleicht man den serologischen Titer mit dem Ansteckungsvermögen bei zwei Proben ansteckenden Rohextraktes oder bei zwei gleichartig behandelten Lösungen des isolierten Virus, so zeigen sie dieselbe relative Aktivität; d. h. besitzt eine Probe den doppelten Fällungsendpunkt mit Antiserum, so erweist sie sich auch im Holmes'schen Test als doppelt so wirksam. Wird dagegen Rohextrakt mit einer 0,1 prozentigen Lösung des reinen Virusproteins verglichen, so ergeben sich Differenzen, wie aus Tabelle II ersichtlich ist.

Tabelle II.

Viruspräparat	Serolog. Titer	Ansteckungsvermögen bei verschiedenen Verdünnungen (Mittelwerte der Verletzungen)				
		$^1/_{10}$	$^1/_{100}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{10000}$	$^1/_{100000}$
Rohextrakt	$^1/_{4000}$	180	88	45	4	0,8
Virusprotein	$^1/_{8000}$	88	26	13	2	0,6
Rohextrakt	$^1/_{4000}$	255	168	75	25	5
Virusprotein	$^1/_{10000}$	208	118	27	5,3	1
Rohextrakt	$^1/_{1000}$	247	99	34	8	0,8
Virusprotein	$^1/_{5000}$	139	46	17	2,6	0,6

Die Filtrationsendpunkte von Tabakmosaikvirus vor und nach der Reinigung zeigen ebenfalls beträchtliche Unterschiede. Nach den Untersuchungen von Smith und Doncaster (26) läßt eine Kollodiummembran mit einem mittleren Porendurchmesser von 53 mμ die Virusteilchen des Pflanzenpreßsaftes gerade noch durchtreten, was einem Teilchendurchmesser von 17 mμ entspricht. Das gereinigte Virusprotein hingegen wird in wässeriger Lösung schon von einem Filter mit Poren von 450 mμ vollständig zurückgehalten. Setzt man das Nukleoprotein dem geklärten Preßsaft kranker Tabakpflanzen zu, so wird es von der großporigen Membran nicht nur vollständig zurückgehalten, sondern es hindert auch die nativen Teilchen des Extraktes, das Filter zu passieren, wie aus folgendem Versuch ersichtlich ist. Bawden stellte zwei Lösungen her, von denen eine aus 5 ccm Pflanzenextrakt und 5 ccm Phosphatpuffer vom $p_H = 7$ bestand, die andere aus 5 ccm Extrakt und 5 ccm Pufferlösung, welche 20 mg isoliertes Virusprotein enthielt. Die Wirksamkeitsbestimmungen vor und nach der Filtration durch eine Membran von 450 mμ Porengröße sind in Tabelle III zusammengestellt.

Obwohl die Virusausbeute aus kranken Pflanzen einem Gehalt von 1 bis 2 Gramm Nukleoprotein pro Liter entspricht, ist die Strömungsdoppelbrechung von geklärtem Extrakt bei weitem kleiner als die einer 0,1 prozentigen Lösung des reinen Eiweißkörpers.

Diese Tatsachen sprechen dafür, daß in der gereinigten Viruslösung die Partikelchen größer

Tabelle III.

		Serologischer Titer	Ansteckungsvermögen bei versch. Verdünng. (Anzahl d. Verletzg.) $^1/_{100}$	$^1/_{1000}$
Geklärter Preßsaft:				
Vor	Filtration	$^1/_{320}$	419	78
Nach		$^1/_{320}$	390	71
Geklärter Preßsaft + Virusprotein:				
Vor	Filtration	$^1/_{25600}$	872	426
Nach		$^1/_{20}$	33	2

sind als im Rohextrakt. Aneinanderlagerung der Teilchen — Ende an Ende — wird die Orientierung durch Strömung erleichtern und dementsprechend die Strömungsdoppelbrechung erhöhen. Außerdem kann man erwarten, daß eine derartige Aggregation die Filtrierbarkeit und Ansteckungsfähigkeit beträchtlich, den serologischen Titer hingegen nur wenig beeinflussen wird.

Die Aggregation des nativen Virus macht es verständlich, daß in vitro noch kein kristallisiertes Präparat des Tabakmosaikvirus mit dreidimensionaler Regelmäßigkeit dargestellt werden konnte, obwohl in kranken Pflanzen Einschlußkörperchen vorkommen, die echte hexagonale Kristalle sind. Die kleinen Partikelchen in der Pflanze können in echten Kristallen regelmäßig angeordnet werden, während die sehr langen Teilchen des gereinigten Nukleoproteins dazu nicht mehr fähig sind.

Diese Einschlußkörperchen sind aber wahrscheinlich nicht reines Virus, sondern ein unlöslicher Komplex aus Virus und einem normalen Zellbestandteil (16).

Aus ihren Untersuchungen zogen Bawden und Pirie die Schlußfolgerung, daß die Virusmoleküle stäbchenförmig und ungefähr zehnmal so lang als breit sind. Zu demselben Ergebnis führte auch die von Stanley vorgenommene Untersuchung der Viskosität (6b) des aktiven Proteins. Sie liegt weit unterhalb des Wertes für ein typisch asymmetrisches Molekül, wie wir es im Muskelglobulin vor uns haben und reiht sich vielmehr zwischen Gelatine und Eieralbumin ein.

Tabakmosaikvirus zeigt wie viele Virusarten die Eigenschaft der Mutation, d. h. aus dem normalen Stamm entsteht spontan ein anderer Stamm, der zu einem anderen Krankheitsbild Anlaß gibt (27). Es erschien daher interessant, nicht nur den normalen Stamm wie bisher, sondern auch andere Stämme in den Kreis der Untersuchungen aufzunehmen. Stanley hat sich auch dieser Aufgabe unterzogen und die Viren der

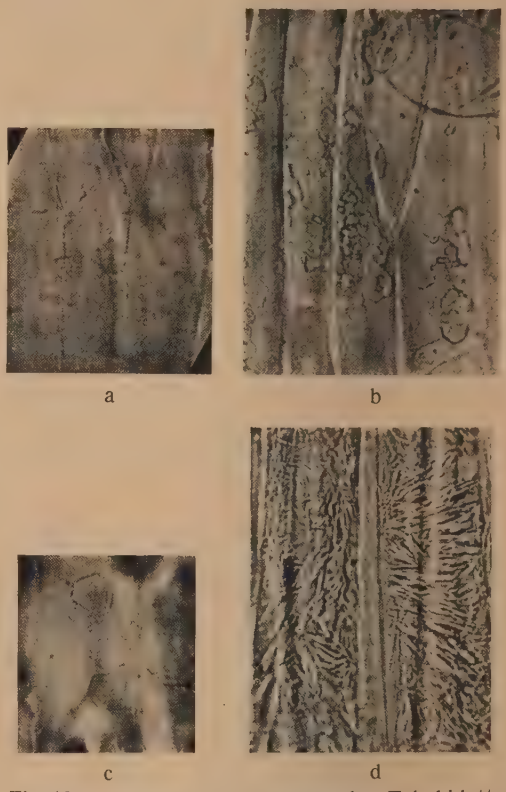


Fig. 10. a) Epidermis eines gesunden Tabakblattes. b) Epidermis von mosaikkrankem Tabak mit kristallisierten Zelleinschlüssen. c) Hexagonale Plattenkristalle in der Epidermiszelle einer mosaikkranken Betunie. d) Epidermiszelle von mosaikkrankem türkischem Tabak nach Zusatz verdünnter Salzsäure. Aus den Platten, die vor dem Zusatz vorhanden waren, sind Nadeln entstanden, die den isolierten „Parakristallen" ähnlich sind (nach H. P. Beale, Contrib. Boyce Thompson Inst. 8, 413 [1937]).

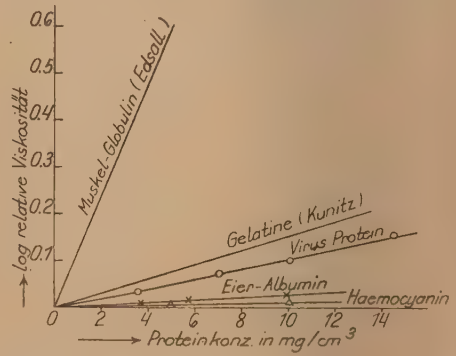


Fig. 11. Viskosität–Konzentrations-Kurve für Tabakmosaik-Virusprotein bei 25,6° ± 0,2° C in 0,1-m-Phosphatpuffer ($p_H = 7$) und für andere Proteine [nach W. M. Stanley (6b)].

„Aukubamosaik" sowie einer „maskierten Type", eine besonders heftige und eine besonders milde Erscheinungsform, untersucht (13, 28). Dabei wurden Nukleoproteinparakristalle isoliert, die dem normalen Tabakmosaikvirus sehr ähnlich sind. Es existieren aber doch geringfügige Unterschiede in der Löslichkeit, im isoelektrischen Punkt und in der Sedimentationskonstanten, so daß Stanley zu dem Schluß kommt, daß die Mutation eines Virus von Veränderungen im Proteinmolekül begleitet ist. Die Tatsache, daß eine Änderung in den biologischen Eigenschaften von einer Änderung in den chemischen Eigenschaften begleitet wird, deckt die nahe Beziehung zwischen chemischem Bau und biologischer Wirkung des Virusproteins auf.

Mit der Isolierung des hochmolekularen Nukleoproteins bei der Tabakmosaikkrankheit tauchte die Ansicht auf, daß dieses Virus ein Ausnahmefall sei, der von anderen Virusarten verschieden ist. Es war daher notwendig, auch andere Viruskrankheiten auf das Vorhandensein hochmolekularer Proteine zu untersuchen. Bei einem Teil der untersuchten Krankheiten war die chemische Methode erfolgreich, bei dem weitaus überwiegenden Anteil jedoch brachte erst die spezifische Reinigung in der Ultrazentrifuge den Beweis, daß auch hier der Träger des Ansteckungsvermögens jeweils ein hochmolekulares Nukleoprotein ist. Bisher wurden Tabakringfleckvirus (29), X-Mosaikvirus der Kartoffel (29, 30), Severe-Etch-Virus (29), Gurkenmosaik-virus Stamm 1,3 (29) und 4 (31), Bushy-stunt Virus der Tomate (32), das Shope'sche Kaninchenpapillom (33), die Pferdeschlafkrankheit (34) und der Staphylokokkusphage (35) bearbeitet. Und jedesmal fand man die Eigenschaften des Virus im isolierten Eiweißkörper wieder, der durch seine Sedimentationskonstante, den p_H-Stabilitätsbereich, die Löslichkeit, den isoelektrischen Punkt, den Hitzekoagulationspunkt, das Röntgendiagramm, seine immunologischen und biologischen Reaktionen charakterisiert wurde.

Es ist hier nicht der Raum, um alle Eigenschaften der einzelnen Virusproteine aufzuzählen, ich will darum nur auf die bemerkenswertesten näher eingehen.

Ein Beispiel für ein äußerst empfindliches Virus ist der Gurkenmosaikvirusstamm 1. Dementsprechend zerfällt das isolierte Protein, das eine einheitliche Sedimentationskonstante von 120×10^{-13} cm sec $^{-1}$ dyn $^{-1}$ besitzt, schon bei 0° allmählich in kleinere Bruchstücke und nach einigen Stunden ist die ursprüngliche Sedimentationsbande überhaupt nicht mehr nachzuweisen. Unter diesen Umständen ist es auch verständlich, daß das Virusprotein in der Pflanze nur in einer Konzentration von 1 in 1000000 vorkommt. Ein empfindliches Virus ist nämlich mit einem kurzlebigen radioaktiven Element vergleichbar: Beide sind im Gleichgewichtszustand von Bildung und Zerfall nur in geringen Mengen vorhanden, obwohl der Umsatz an sich beträchtlich sein kann.

Über die Gewichtsmengen an hochmolekularem Protein, die bei den einzelnen pflanzlichen Virosen isoliert wurden, gibt Fig. 12 Auskunft.

Bemerkenswert sind die gewaltigen Mengen Virusprotein, die bei der Tabakmosaikkrankheit gefunden wurden, die ihrerseits wieder Abstufungen zeigen, je nachdem welcher Stamm verwendet oder welche Pflanzenart infiziert worden war.

Von den Viruskrankheiten der Tiere beansprucht das Shope'sche Kaninchenpapillom ganz besonderes Interesse, da es sich nach den Untersuchungen von Rous und Beard (36) bei Hauskaninchen meist zu einem echten Karzinom entwickelt. Bemerkenswerterweise wurde auch

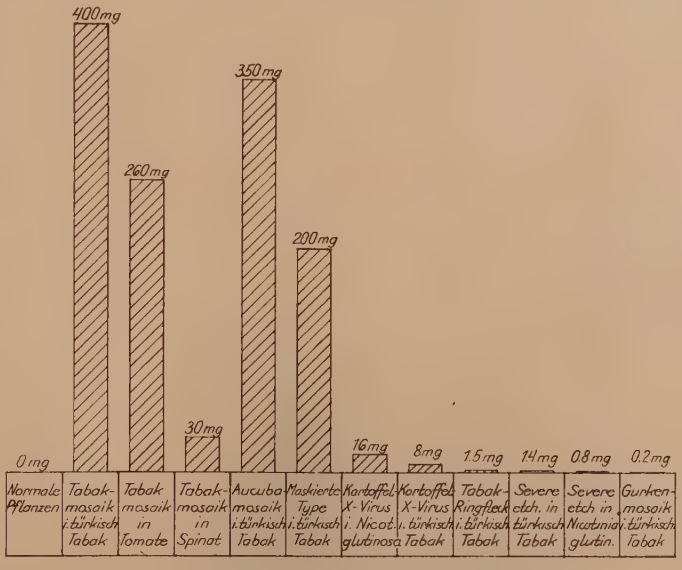


Fig. 12. Ausbeute an hochmolekularem Eiweiß aus 200 g frischen Pflanzen [nach W. M. Stanley (6c, d)].

hier aus dem warzigen Gewebe der kranken Kaninchen ein hochmolekularer Eiweißkörper mit einem Molekulargewicht von 25000000 isoliert, der als Träger des Ansteckungsvermögens anzusehen ist. Dieses Protein erwies sich bei der biologischen Auswertung als außergewöhnlich infektiös. 1 mg würde genügen, um die Krankheit in etwa 1 Million Kaninchen hervorzurufen. Das Virus ist zwischen p_H 3,3 und 7 stabil. Zwischen p_H 7 und 10 tritt langsame Inaktivierung auf, ohne daß die Sedimentationskonstante dabei merklich geändert wird. Das Protein denaturiert beim Erhitzen auf 66—67°, was mit der Tatsache übereinstimmt, daß die Aktivität des Papillomrohextraktes bei 67° erniedrigt und bei 70° vollständig zerstört wird.

In der Molekülgestalt weisen die einzelnen Virusproteine beträchtliche Unterschiede auf. Ob nun in einem besonderen Fall langgestreckte Moleküle von der Art des Tabakmosaikvirus vorliegen oder nicht, darüber gibt die Bestimmung der Strömungsdoppelbrechung Auskunft, die daher von Stanley auf die verschiedenen Proteine ausgedehnt wurde (37).

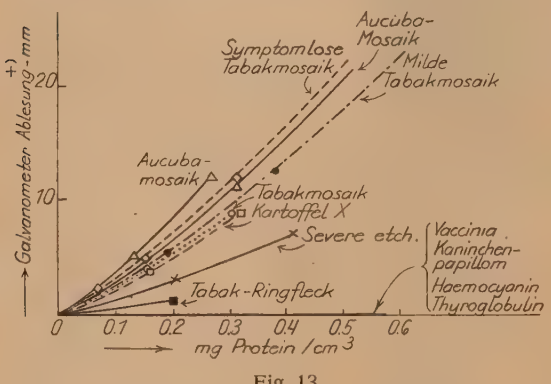


Fig. 13
Strömungsdoppelbrechung von Eiweißlösungen.
*) Die Galvanometerausschläge sind bei kleinen Proteinkonzentrationen der Strömungsdoppelbrechung proportional [nach M. A. Lauffer, W. M. Stanley (37)].

Wie die Figur zeigt, besitzen Tabakringfleck, Severe-Etch und Kartoffel X-Virus ebenso wie die verschiedenen Stämme der Tabakmosaikkrankheit stäbchenförmige Gestalt. Sie wurden daher auch alle, ebenso wie die Gurkenmosaikvirusstämme 3 und 4, von denen bisher noch keine optische Messung vorliegt, in Form von Parakristallen isoliert. Das keine Strömungsdoppelbrechung zeigende Papillomaprotein, das Virus der Pferdeschlafkrankheit und der Staphylokokkusphage konnten bisher nur amorph dargestellt werden, das ebenfalls keine Strömungsdoppelbrechung zeigende „Bushy-Stunt" Virus der Tomate jedoch scheidet sich aus ammonsulfathaltiger Lösung in wohlausgebildeten rhombischen Dodekaederkristallen ab, die eine vollendete dreidimensionale Regelmäßigkeit besitzen.

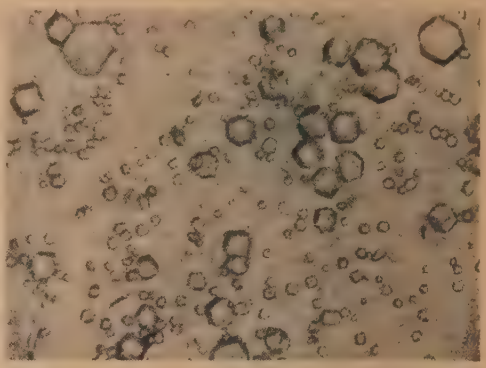


Fig. 14. „Bushy stunt"-Virus aus ammonsulfathaltiger Lösung kristallisiert (×200) [nach F. C. Bawden, N. W. Pirie (32)].

Mit der Isolierung dieses Virus durch Bawden und Pirie ist nun endlich der eindeutige Beweis erbracht worden, daß die Virusproteine an sich ebenso wie andere Eiweißkörper kristallisierbar sind.

Wie kann man sich nun die Vermehrung dieser Virusproteine vorstellen, die eine Infektion damit nach sich zieht? Es ist bekannt, daß sich ein Virus nur innerhalb einer lebenden Zelle vermehren kann, also ganz besonders ausgeprägte parasitäre Eigenschaften besitzt. Auf den gewöhnlichen Kulturmedien sind Viren nicht züchtbar. Nun gibt es aber auch bei den bekannten einzelligen Lebewesen bereits bemerkenswerte Abstufungen in der Zusammensetzung des Nährmediums, in dem sie zur Fortpflanzung gebracht werden können. Während ein Teil auf einem Gemisch von Zucker als einziger Kohlenstoffquelle, Mineralsalzen und Ammoniumsalzen prächtig gedeiht, sind andere Vertreter dieser Körperklasse auf das Vorhandensein von spezifischen Wuchsstoffen (38) angewiesen. Diese Wuchsstoffe beziehen sie normalerweise von lebenden Zellen, bei der oben beschriebenen Nährlösung müssen diese Faktoren zugesetzt werden. Von einem Teil dieser Wuchsstoffe ist aber bekannt, daß sie in abgeänderter Form im Zellgeschehen als Coenzyme, d. h. als prosthetische Gruppe von Fermenten wirken. Als Beispiele möchte ich Nikotinsäureamid und Aneurin anführen. Nikotinsäureamid finden wir als Bestandteil der Codehydrasen (39) wieder und der Diphosphor-

Zwei neue Chemielehrbücher!

Soeben erschien:

Lehrbuch der organischen Chemie

Von Dr. Wolfgang Langenbeck
o. Professor an der Universität Greifswald.

XIV, 537 Seiten mit 5 Abb. (1938). Preis geb. 15,— RM.

In Kürze erscheint:

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie

Von o. Prof. Dr. Hermann Ulich
Direktor des Instituts für theoretische Hüttenkunde
und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
unter Mitarbeit von **Dr. K. Cruse.**

Etwa 330 Seiten mit 79 Abb. Preis geb. 12,— RM.

Näheres siehe im Innenteil des Prospektes

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

LEHRBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. WOLFGANG LANGENBECK

O. PROFESSOR A. D. UNIVERSITÄT GREIFSWALD

XIV, 537 Seiten mit 5 Abbildungen (1938). Preis geb. 15,— RM.

Das neue Langenbecksche Lehrbuch der organischen Chemie hebt sich wesentlich und grundsätzlich von den bisher vorliegenden Werken ab. Die Einteilung des Stoffes erfolgte nach Arbeitsgebieten, wobei für die Auswahl der Gedanke bestimmend war, nur Dinge zu behandeln, die zu der Synthese organischer Verbindungen in unmittelbarer oder mittelbarer Beziehung stehen.

Der erste Teil enthält die Grundzüge der organischen Chemie und ist so gehalten, daß er auch für den Anfänger verständlich ist. Der zweite Teil dient dem Fortgeschrittenen zur Vertiefung seines Verständnisses und seiner Kenntnisse.

In den Vordergrund wurden Rohstoffe und Naturstoffe gestellt, die in der heutigen Zeit das stärkste Interesse beanspruchen.

In der klaren Erkenntnis, daß die Katalyse nicht ein Arbeitsgebiet von vielen ist, sondern die gemeinsame Richtung fast der gesamten modernen Forschung in der organischen Chemie, widmet der Verfasser diesem Thema sehr viel mehr Aufmerksamkeit, als es bisher in Lehrbüchern der Fall war. Die katalytische Forschung hat in den letzten Jahrzehnten besonders in der organischen Chemie gewaltige Umwälzungen hervorgerufen, die es kategorisch verlangen, daß schon der junge Studierende im Lehrbuch mit ihnen vertraut gemacht wird.

Die Darstellungsweise des Verfassers darf als pädagogisch vorbildlich angesprochen werden. Sie ist leicht verständlich, aber nicht flach; sie ist kurz, prägnant und flüssig. Für den Chemiker und chemisch interessierten Mediziner, für den Pharmazeuten und Biologen ist dieses neuzeitliche Lehrbuch eine wirkliche Grundlage für ein gediegenes und festes Wissen.

Ein weiterer Vorzug des Werkes dürfte es sein, daß es die Belange der Praxis berücksichtigt. Damit gewinnt das Buch ohne Zweifel auch Wert für den im Laboratorium wirkenden Chemiker.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

AUS DEM INHALT

Einführung: 1. Abgrenzung der organischen Chemie. — 2. Allgemeine Bedeutung der organischen Chemie. — 3. Isolierung, Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung organischer Verbindungen. — 4. Die Konstitution organischer Verbindungen. — 5. Das organisch-chemische Schrifttum.

Erstes Buch: Die einfachen organischen Verbindungen

I. Aliphatische Verbindungen: 1. Kohlenwasserstoffe. — 2. Derivate mit einer oder mehreren gleichart. funktionellen Gruppen. — 3. Grundlagen der Stereochemie. — 4. Derivate mit mehreren verschiedenen funktionellen Gruppen.

II. Aromatische Verbindungen: 1. Allgemeines, Benzoltheorie. — 2. Aromatische Kohlenwasserstoffe. — 3. Halogenderivate. — 4. Sulfosäuren. — 5. Phenole. — 6. Nitroverbindungen. — 7. Reduktion der Nitroverbindungen. — 8. Aromatische Aldehyde und Ketone. — 9. Aromatische Karbonsäuren. — 10. Chinone.

III. Heterozyklische Verbindungen: 1. Fünfringe. — 2. Sechsringe.

Zweites Buch: Spezielle Arbeitsgebiete

I. Kohlehydrate: 1. Allgemeines. — 2. Die einfachen Zucker (Monosaccharide und Disaccharide). — 3. Polysaccharide.

II. Eiweißstoffe: 1. Bedeutung der Eiweißstoffe. — 2. Aminosäuren. Synthesen. — 3. Die höheren Aminosäuren. — 4. Amino-dikarbonsäuren. — 5. Diamino-karbonsäuren. — 6. Zyklische Aminosäuren. — 7. Stereochemie der Aminosäuren. — 8. Polypeptide. — 9. Proteïne.

III. Isopren-Abkömmlinge: 1. Isopren. — 2. Aliphatische Terpene und Kampfer. — 3. Karotinoide. — 4. Kautschuk. — 5. Hydroaromatische Terpene und Kampfer. — 6. Sterine und verwandte Verbindungen (Steroide). — 7. Auxin.

IV. Farbstoffe: 1. Künstliche organische Farbstoffe. — 2. Naturfarbstoffe von technischer Bedeutung. — 3. Naturfarbstoffe.

V. Alkaloide u. andere stickstoffhaltige Naturstoffe: 1. Alkaloide der Pyridin- und Piperidinreihe. — 2. Alkaloide der Chinolinreihe (China-Alkaloide). — 3. Alkaloide der Phenyläthylamin- und Isochinolinreihe. — 4. Aneurin (Vitamin B_1). — 5. Purinderivate.

VI. Katalyse in der organischen Chemie: 1. Zur Geschichte der katalytischen Theorien. — 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit. — 3. Kinetik von Zwischenstoffreaktionen. — 4. Anorganische Katalysatoren. — 5. Organische Katalysatoren und Enzyme. — 6. Zusammenwirken mehrerer Enzyme. — 7. Ausblick.

Namen- und Sachregister.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

KURZES LEHRBUCH DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE

VON

O. PROF. DR. HERMANN ULICH

Direktor des Instituts für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

UNTER MITARBEIT VON **DR. K. CRUSE**

Etwa 330 Seiten mit 79 Abbildungen. (Erscheint Oktober 1938.) Preis 12,— RM.

Für ein kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie besteht zweifellos ein Bedürfnis, denn die vorhandenen modernen Lehrbücher sind zu umfangreich für alle, die die physikalische Chemie nur als Hilfswissenschaft betreiben.

Der Verfasser hat es verstanden, aus seinen großen Erfahrungen heraus, auf verhältnismäßig knappem Raum alles das zu bringen, was der Chemiker, der Physiker, der Ingenieur, die Hüttenleute, die Biologen, Physiologen usw. über die physikalische Chemie wissen müssen. In besonderer Ausführlichkeit werden zunächst die Grundbegriffe behandelt, um schließlich dann in kurzer und prägnanter Form auf Einzelheiten einzugehen. Die Ausdrucksweise des Verfassers ist äußerst plastisch und leicht verständlich. Auch die mathematischen Formeln, auf die nicht verzichtet werden konnte, sind ohne weiteres zu verstehen. Dankbar wird es begrüßt werden, daß auch die Lebensdaten berühmter Forscher und Hinweise auf englische Fachausdrücke gebracht werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Buch allen heutigen Anforderungen, die von Seiten der Hochschullehrer und von Seiten der Studierenden gestellt werden, gerecht wird.

Das Lehrbuch hat alle Eigenschaften, in den interessierten Kreisen sehr schnell unentbehrlich zu werden.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

AUS DEM INHALT

Vorwort — Inhaltsverzeichnis — Formelzeichen — Schrifttum.

1. Kapitel. Eigenschaften der stofflichen Zustände

§ 1. Ideale Gase . . . . . .
§ 2. Feste Körper . . . . . .
§ 3. Nichtideale Gase und Flüssigkeiten . . . . . .
§ 4. Lösungen . . . . . .
§ 5. Grenzflächen . . . . . .

2. Kapitel. Chemische Energetik und Gleichgewichtslehre

§ 6. Das chemische Gleichgewicht . . . . . .
§ 7. Energetik chemischer Reaktionen . . . . . .
§ 8. Homogene Gasgleichgewichte . . . . . .
§ 9. Heterogene Gasgleichgewichte . . . . . .
§ 10. Das Phasengesetz . . . . . .
§ 11. Lösungsgleichgewichte . . . . . .
§ 12. Elektrolytgleichgewichte . . . . . .
§ 13. Elektromotorische Kräfte . . . . . .
§ 14. Elektrolyse . . . . . .
§ 15. Photochemie . . . . . .

3. Kapitel. Chemische Kinetik

§ 16. Reaktionsablauf in homogenen Systemen . . . . . .
§ 17. Reaktionsablauf in heterogenen Systemen . . . . . .
§ 18. Leitfähigkeit und Ionenwanderung . . . . . .
§ 19. Hemmungserscheinungen bei Elektrodenvorgängen . .

4. Kapitel. Chemische Kräfte und Aufbau der Materie

§ 20. Der Atomkern. . . . . .
§ 21. Die Atomhülle. . . . . .
§ 22. Die polare Bindung . . . . . .
§ 23. Die unpolare Bindung . . . . . .
§ 24. Zwischenmolekulare Kräfte . . . . . .

Anhang . . . . . .

Namen- und Sachverzeichnis . . . . . .

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Organische Chemie.

Von Dr. **R. Pummerer,** ord. Prof. a. d. Univ. Erlangen. 2., vermehrte und verbesserte Auflage (Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 3) (1923). XII, 210 S. 4,— RM., geb. 5,20 RM.

In guter Übersicht und Auswahl bringt es die wichtigsten wissenschaftlichen Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der organischen Chemie seit dem Jahre 1914, und es gibt dadurch die Möglichkeit, ohne zeitraubendes Literaturstudium sich mit den wesentlichsten Fragen vertraut zu machen. . . . Schließlich ist das Buch auch für den fortgeschritteneren Studierenden von Nutzen, da ihm, der im allgemeinen Wesentliches noch nicht von Unwesentlichem kritisch zu unterscheiden vermag, hier nur das geboten wird, was für die Fragen der organischen Forschung von besonderer Bedeutung ist. *(Zeitschrift für Elektrochemie)*

Anorganische Chemie. Ein Lehrbuch zum Weiterstudium und zum Handgebrauch.

Von Dr. **Fritz Ephraim,** weil. o. Professor an der Universität Bern. 5., vermehrte und verbesserte Auflage. XII, 841 S., mit 88 Abb. und 5 Tafeln (1934). Geb. 18,— RM.

Nicht nur der jüngere Chemiker, für dessen weitere Ausbildung das Buch zunächst bestimmt war, wird aus ihm den erwarteten Nutzen ziehen, sondern auch der in der Praxis stehende wird mit seiner Hilfe zum tieferen Verständnis der modernen anorganischen Chemie gelangen, die in dem letzten Jahrzehnt von ausschlaggebender wirtschaftlicher Bedeutung geworden ist. *(Die Chemische Industrie)*

Remsen-Reihlen: Einleitung in das Studium der Chemie.

9. völlig neubearbeitete und neu herausgegebene Auflage von Dr. **Hans Reihlen,** a. o. Professor a. d. Universität Tübingen. XII, 317 S., mit 56 Abb. und 4 Tafeln (1935). Geb. 10,— RM.

An guten ein- und weiterführenden Lehrbüchern für Chemiker fehlt es nicht, wohl aber an solchen, die Studierenden der Nachbargebiete mit dem Grundsätzlichen und Wesentlichen der Chemie in ihren Hauptdisziplinen und deren auch für sie wichtigen Anwendungen bekannt machen. Diese Lücke auszufüllen, dazu scheint der Remsen-Reihlen berufen zu sein.

. . . Dies alles sind Wünsche, dem der Referent noch den einen anschließt, daß dieses ausgezeichnete Lehrbuch, das nach Inhalt, Ausstattung und Preis eine wirkliche und willkommene Bereicherung unseres chemischen Büchermarktes darstellt, die ihm gebührende, weiteste Verbreitung finden möchte. *(Zeitschrift für Elektrochemie)*

Anorganische Chemie.

Von Dr. **Robert Schwarz,** Professor der anorganischen und analytischen Chemie an der Universität Königsberg i. Pr. *(Bd. 16 der Sammlung „Wissenschaftliche Forschungsberichte.)* XII, 139 S. (1927). 6,— RM., geb. 7,20 RM.

Das Buch stellt eine wertvolle Zusammenfassung der Fortschritte der anorganischen Chemie dar, unter besonderer Berücksichtigung der Forschungsergebnisse seit 1914. Es ist nicht nur für den wissenschaftlich Arbeitenden von großem Wert, sondern vor allem für den in der Industrie tätigen Chemiker sowie den älteren Studierenden von großem Nutzen. Es ist in jeder Hinsicht ein kurzes, gut orientierendes Hilfsmittel für jeden, der sich auf dem laufenden halten will.

Anorganisch-chemisches Praktikum.

Für Studierende der Chemie und anderer naturwissenschaftlicher Fächer. Von Dr. **Wilhelm Manchot,** Geh. Reg.-Rat, ord. Professor und Leiter des anorganischen Instituts der Technischen Hochschule München, ord. Mitglied der Bayer. Akademie der Wissenschaften in München. VIII, 103 S., mit 15 Abb. (1935.) 4,30 RM.

Das vorliegende Buch will in erster Linie ein Experimentierbuch für Anfänger sein und erreicht diesen Zweck dank der reichen Unterrichtserfahrung des Autors in einem sehr erfreulichen Ausmaße . . . Die Anordnung des Stoffes weicht von der sonst üblichen beträchtlich ab; sie stellt einen brauchbaren Mittelweg dar zwischen einer Einführung in die Chemie auf der Basis der chemischen Analyse und einer solchen auf der Basis der üblichen anorganischen Systematik . . . Im übrigen sind in dem Buche die experimentellen Angaben mit sachgemäßen theoretischen Erläuterungen versehen. Das auch im Preise sehr wohlfeile Buch kann den Studierenden als Lehrbehelf bestens empfohlen werden. *(Mikrochemie)*

Grundlagen der allgemeinen Chemie.

Von Prof. Dr. **C. A. Rojahn.** *(Sonderdruck aus Autenrieth-Rojahn: Qualitative chemische Analyse 3. Aufl.)* IV, 69 S., 6 Abb. (1934). 3,— RM.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Grundlinien der Anorganischen Chemie.

Von **Wilhelm Ostwald.** 5. Aufl. XXIV, 860 S., mit 132 Figuren im Text (1922). Geb. 11,— RM.

Der Kenner schätzt das Buch des bekannten Chemiepädagogen als eine der besten Erscheinungen in der chemischen Literatur, und dem Nichtkenner bietet der Name des Verfassers schon eine Gewähr, bei der Anschaffung einen guten Griff zu tun. *(Apotheker-Zeitung)*

Die wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie.

Von **Wilhelm Ostwald.** 7. Auflage. XII, 238 S., mit 3 Figuren im Text (1920). Kart. 4,50 RM.

In der Tat wird dieses Werk allen Anforderungen, die an ein gutes Lehr- und Handbuch zu stellen sind, in jeder Hinsicht gerecht, nicht nur hinsichtlich des reichen Materials und der ausgezeichneten Form seiner Darstellung, sondern auch bezüglich des Preises. *(Österreichische Chemiker-Zeitung)*

Grundriß der Allgemeinen Chemie.

Von **Wilhelm Ostwald.** 7. umgearbeitete Auflage. XVI, 647 S., mit 69 Abb. (1923). 6.30 RM. geb. 8,— RM.

Der vorliegende Fortschrittsbericht, der in seinem allgemeinen Teil die Lehre von den Elementen, die Molekülbildung, die Theorie der Farbe anorganischer Verbindungen und die Wasserstoffverbindungen der Elemente sowie in seinem speziellen Teile die Nichtmetalle, Metalle und Komplexverbindungen behandelt, bietet eine sehr gute Übersicht über die Resultate und Wege der anorganisch-chemischen Forschung des letzten Jahrzehnts.
(Chemiker-Zeitung)

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Eine Einführung in die mod. Kolloidchemie mit bes. Berücksichtigung ihrer Anwendungen.

Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald**, Leipzig. 11., unveränderte Auflage. XVI, 325 S., mit 43 Abb. und 7 Tafeln (1937). Kart. 10,80 RM.

Grundriß der Kolloidchemie. I. Hälfte.

Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig. 8. und 9. Tausend. VI, 329 S., mit 60 Abb. im Text und auf 6 Tafeln (1923). Broschiert 7,20 RM.

Kleines Praktikum der Kolloidchemie.

Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig. Mitbearbeitet von Dr. **Paul Wolski** und Dr. **A. Kuhn.** 8. Aufl. XII, 174 S., mit 21 Abb. (1935). Kart. 3,60 RM.

Kolloidik. Eine Einführung in die Probleme der mod. Kolloidwissenschaft.

Von Privatdozent Dr. **A. von Buzágh,** Adjunkt am II. chemischen Institut der Universität Budapest. XII, 323 S., mit 68 Abb. und 18 Tab. (1936). 15,— RM., geb. 16,50 RM.

Einführung in die Lehre von den Kolloiden.

Unter Mitarbeit von **H. Bechhold, R. Brill, F. Erbe, E. A. Hauser, E. Heymann, L. Hock, R. Schwarz,** Herausgegeben von Prof. Dr. **H. Bechhold** (Frankfurt a. M.). VIII, 160 S., m. 86 Abb. (1934). 9,— RM., geb. 10,— RM.

Chemische Thermodynamik.

Einführung in die Lehre von den chem. Affinitäten und Gleichgewichten.

Von Dr. **Hermann Ulich,** a. o. Professor an der Universität Rostock. XVI, 353 S., mit 30 Abb. (1930). 16,50 RM., geb. 18,— PM.

INHALT: I. Die beiden Hauptsätze der Thermodynamik — II. Grundgesetze der Reaktionsthermodynamik — III. Anwendung der Reaktionsthermodynamik — IV. Der Nernstsche Wärmesatz — V. Spezielle Thermodynamik der Mischphasen — VI. Oberflächeneffekte.

Das vorliegende Lehrbuch unterscheidet sich in Aufbau und Systematik ganz erheblich von allen Vorgängern. Es ist ein Werk, dessen Studium für alle diejenigen, die dieses Buch wirklich erarbeiten, von ganz bedeutendem Nutzen sein wird. Die vorbildlich klare Darstellung und Anordnung des Stoffes und die geschickt eingefügten Zusammenfassungen und Zahlenbeispiele machen das Lesen zu einem hohen Genuß.
(Zeitschrift für Elektrochemie)

Grundzüge der theoretischen und angewandten Elektrochemie.

Von Dr. **Georg Grube,** ord. Professor u. Vorstand des Laboratoriums für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Stuttgart. 2., völlig umgearbeitete und erweiterte Aufl. XII, 495 S., mit 165 Abb. (1930). 23,— RM., geb. 25,— RM.

Das flott geschriebene Buch bringt in gedrängter Form eine große Fülle von Einzelheiten aus dem Gebiete der Elektrochemie; es kann als ein ausgezeichnetes Lehrbuch nur empfohlen werden. (Die Chem. Industrie)

Elektrochemisches Praktikum.

Von Prof. Dr. **Erich Müller,** Direktor des Labor. für Elektrochemie und physikal. Chemie an der Technischen Hochschule Dresden. 4., vermehrte und verbesserte Auflage. XVI, 264 S., mit 88 Abb. und 33 Schaltungsskizzen (1924). Geb. 9,— RM.

Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse.

Von Prof. Dr. **Erich Müller,** Direktor des Labor. für Elektrochemie und physikal. Chemie an der Technischen Hochschule Dresden. 5., verbesserte und vermehrte Auflage. XX, 276 S., mit 92 Abb. (1932). 14,50 RM., geb. 16,— RM.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Einführung in die organisch-präparative Pharmazeut. Chemie.

Mit einem Anhang **Einführung in die chemische Arzneimittelanalyse.** Von Prof. Dr. **K. Winterfeld,** Direktor d. Pharmazeutischen Instituts der Universität Freiburg i. Br. VIII, 272 S., mit 65 Abb. im Text (1937). 9,80 RM., geb. 11,— RM.

Ein Buch über präparative Chemie für den Pharmazeuten, wie die vorliegende Arbeit Winterfelds, wird sich viele Freunde erwerben. Nicht nur die Fülle des gebrachten Stoffes, sondern vor allem sein Gehalt und seine Darbietung sind dafür verantwortlich zu machen . . . Sehr glücklich ist Winterfelds Darstellung der Kolloidchemie . . . Das gut ausgestattete Buch kann warm empfohlen werden. *(Süddeutsche Apotheker-Zeitung)*

Kurze Einführung in die Galenische Pharmazie.

Unter besonderer Berücksichtigung des Deutschen Arzneibuches. Von Dr. **Hans Wojahn,** Dozent für pharmaz. Chemie an der Universität Kiel. VIII, 185 S., mit 6 Abb. (1938). Geb. 10,— RM.

Wojahn hat mit seiner kurzen Einführung in die Galenische Pharmazie dem Apothekerstand ein Büchlein geschenkt, für das besonders die pharmazeutische Jugend nur dankbar sein darf. Das Buch verdient in jeder deutschen Apotheke ein Plätzchen und kann vom Praktiker nicht oft genug zu Rate gezogen werden. *(Süddeutsche Apotheker-Zeitung)*

Autenrieth-Rojahn: Quantitative chemische Analyse.

Maßanalyse, Gewichtsanalyse, Kolorimetrie und Untersuchungen aus dem Gebiet der angewandten Chemie, einschließlich der maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches. Zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien. 5., völlig umgearbeitete Auflage von Dr. **C. A. Rojahn,** ord. Professor der pharmazeutischen Chemie und Nahrungsmittelchemie an der Universität Halle a. d. S. XVI, 283 S., mit 14 Abb. im Text. (1931). 12,— RM., geb. 13,50 RM.

Abschließend kann man zusammenfassen, daß der neue Autenrieth-Rojahn eine wertvolle Bereicherung des pharmazeutischen Lehrmaterials darstellt, und daß er sicherlich in kurzer Zeit in den pharmazeutischen Unterrichtslaboratorien Zugang finden wird. Auch den Apothekern, die Praktikanten auszubilden pflegen, kann die Anschaffung dieses wohlfeilen Lehrbuches warm empfohlen werden. *(Apotheker-Zeitung)*

Autenrieth-Rojahn: Qualitative chemische Analyse nebst Abriß der Grundlagen der allgemeinen Chemie.

Zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien. 3. völlig umgearbeitete Auflage von Dr. **C. A. Rojahn,** ord. Professor der pharmazeutischen Chemie und Nahrungsmittelchemie a. d. Universität Halle a. d. S. VI, 233 S., mit 12 Abb. (1935). Geb. 10,— RM.

Das weitverbreitete Autenriethsche Analysenbuch liegt hier in einer völlig neubearbeiteten Auflage vor. Prof. Rojahn hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, das Buch völlig umzugestalten. Die Tabellen sind neu und übersichtlicher geordnet, kostspielige und überflüssige Reaktionen sind fortgeblieben, so daß das Buch jedem Anfänger ein äußerst wertvoller Ratgeber durch die qualitative Analyse wird. *(Archiv der Pharmazie)*

Einleitung in die chemische Analyse.

Von Prof. Dr. **L. Medicus.** 4 Bde.

Band I: **Qualitative Analyse.** 22. und 23., verbesserte Auflage. Bearbeitet von Dr. K. Richter. X, 135 S., mit 3 Abb. (1931). Kart. 5,— RM.

Die vorliegende Anleitung zur qualitativen Analyse, mit dem Namen Medicus untrennbar verbunden, gehört zu den unsterblichen Lehrmitteln, die sich von Auflage zu Auflage stets verjüngen. *(Archiv der Pharmazie)*

Band II: **Maßanalyse.** 11., verbesserte und vermehrte Auflage. Bearbeitet von Dr. Paul F. Schmidt. XII, 219 S., mit 7 Abb. (1922). Kart. 3,60 RM.

Band III: **Gewichtsanalyse.** 7., verbesserte Auflage. Durchgesehen von Dr. Paul F. Schmidt. VIII, 228 S., mit 8 Abb. (1922). Kart. 3,60 RM.

Band IV: **Technisch-chemische Analysen.** 3., vollständig umgearbeitete Auflage. Bearbeitet von Dr. H. Töpelmann. XII, 172 S., mit 23 Abb. (1931). Kart. 6,— RM.

Quantitative Analyse.

Von Geh. Bergrat Prof. Dr. **Otto Brunck,** Bergakademie Freiberg. VIII, 223 S., mit 8 Abb. (1936). Geb. 9,— RM.

Das Buch ist eine vorzügliche Anleitung für die Studierenden der Chemie, die sie ganz im Sinne Clemens Winklers erzieht. Für den erfahrenen Analytiker ist es ein Genuß, das Buch zu lesen. Er wird es auch bei seiner praktischen Arbeit häufig mit Vorteil heranziehen. *(Zeitschr. f. Analytische Chemie)*

Chemische Unterrichtsversuche.

Ausgewählte Beispiele für den Gebrauch an Hochschulen und höheren Lehranstalten. Von Prof. Dr. **Rheinboldt,** Bonn, mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. **Paul Pfeiffer,** Bonn. XX, 326 S., mit 112 Abb. (1934). Geb. 10,— RM.

. . . Dieses jedem Chemielehrer wertvolle Werk kann in keiner Bücherei mehr entbehrt werden. *(Württemb. Schulwarte)*

Grundlagen der Photochemie.

Von Dr. **K. E. Bonhoeffer,** ord. Professor und Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Frankfurt a. M. und Dr. **P. Harteck,** Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem, Priv.-Doz. für Chemie an der Universität Berlin. VIII, 295 S., mit 73 Abb. und 30 Tabellen (1933). *(Band 1 der Sammlung „Die chemische Reaktion".)* 24,— RM., geb. 25,— RM.

Wie klar und leicht verständlich hier alles ist, das geht schon aus der Einleitung über das photochemische Äquivalentgesetz und über die Primärreaktion hervor. Auch der ältere Chemiker, welcher der Literatur nicht immer nachgefolgt ist, kann dieses Buch mit Nutzen lesen. *(Chemiker-Zeitung)*

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

DRUCK VON A. HEINE GMBH., GRÄFENHAINI

säureester des Aneurins ist nach Lohmann mit der Cocarboxylase (40) identisch.

Diese Lebewesen können also ihre Desmolasen, d. h. die Fermente der Atmung und Gärung, also der energieliefernden Zellprozesse nur mehr teilweise synthetisieren. Sie besitzen zwar noch die Fähigkeit die Apoenzyme, den eiweißartigen Anteil der Fermente, aufzubauen, sind aber in den Coenzymen auf lebende Zellen angewiesen.

Gehen wir nun noch einen Schritt weiter und stellen uns Lebewesen vor, die auch die Apoenzyme nicht mehr selbst synthetisieren können, so kommen wir zu Gebilden, die den Viren vergleichbar sind. Sie sind auf vollständige Enzymsysteme angewiesen, die sie normalerweise nur innerhalb lebender Zellen antreffen können. Ein solches Lebewesen ist aber einem sich autokatalytisch vermehrenden Eiweißkörper äußerst ähnlich, der die Substrate einer lebenden Zelle entnimmt und nur mehr den letzten Schritt, die spezifische Anordnung dieser Bausteine und ihre Kuppelung zum fertigen Molekül vornimmt.

Ob ein derartiges Gebilde unbelebt oder belebt ist, diese Frage ist augenblicklich nicht zu entscheiden, da es keine allgemein gültige wissenschaftliche Definition des Lebens gibt (41). Als Arbeitshypothese liegt dem Chemiker und dem Physiker, die beide die stofflichen Eigenschaften dieser Eiweißkörper untersuchen, natürlich die erste Ansicht näher, während dem Mediziner und dem Biologen, der die Vermehrung, die Mutation und die biologischen Wirkungen der Viren beobachtet, eher geneigt ist, sie als Lebewesen anzusehen. Beide Annahmen haben sich in der Vergangenheit als gleich fruchtbar erwiesen. Die Lösung des Problems wird aber nur durch die gemeinsame Forschung von Chemiker, Physiker, Biologen und Mediziner gelingen, und sie wird uns, abgesehen von ihrer volkswirtschaftlichen und volksgesundheitlichen Bedeutung, einen weiteren Einblick in die tieferen Zusammenhänge des Lebens geben.

Schrifttum.

1. I. E. Barnard, Proc. Roy. Soc. Biol. **109**, 360 (1931); J. Roy. microcs. Soc. **52**, 530 (1932).
2. F. Krause, Naturwiss. **26**, 122 (1938).
3. H. Bechhold, Z. physik. Chem. **60**, 257 (1907); **64**, 328 (1908).
4. W. I. Elford, J. Path. e. Bact. **34**, 505 (1931); Proc. Roy. Soc. Biol. **112**, 384 (1933); Trans. Faraday Soc. **33**, 1094 (1937).
5. H. Bechhold, M. Schlesinger, Z. Hyg. **112**, 668 (1931); H. Bechhold, Kolloid-Z. **66**, 329 (1934); **67**, 66 (1934).
6. W. M. Stanley, Zusammenfassungen: a) Erg. Physiol. **39**, 294 (1937); b) J. physic. Chem. **42**, 55 (1938); c) The Harvey Lectures **1937/38**, 170 (1938); d) J. Applied Physics **9**, 148 (1938); e) The American Naturalist **72**, 110 (1938).
7. F. O. Holmes, Bot. Gaz. **87**, 39 (1929).
8. G. Samuel, I. G. Bald, Ann. appl. Biol. **20**, 70 (1933).
9. H. S. Loring, J. biol. Chem. **121**, 637 (1937).
10. W. M. Stanley, Phytopathology **24**, 1055, 1269 (1934); **25**, 475, 899 (1935).
11. W. M. Stanley, Science (New York) **81**, 644 (1935).
12. I. H. Northrop, The Harvey Lectures **1934/35**, 229 (1936).
13. H. S. Loring, W. M. Stanley, J. biol. Chem. **117**, 733 (1937); Science (New York) **83**, 85 (1936); W. M. Stanley, Amer. J. Bot. **24**, 59 (1937).
14. G. I. Lavin, W. M. Stanley, J. biol. Chem. **118**, 269 (1937).
15. W. M. Stanley, J. biol. Chem. **117**, 755 (1937).
16. F. C. Bawden, N. W. Pirie, Proc. Roy. Soc. Biol. **123**, 274 (1937).
17. H. S. Loring, J. biol. Chem. **123**, LXXVI (76) (Scient. Proc.) (1938).
18. I. Eriksson-Quensel, The Svedberg, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1863 (1936); R. W. G. Wyckoff, J. biol. Chem. **121**, 219 (1937).
19. R. W. G. Wyckoff, Naturwiss. **25**, 481 (1937).
20. R. W. G. Wyckoff, I. Biscoe, W. M. Stanley, J. biol. Chem. **117**, 57 (1937); R. W. G. Wyckoff, Science (New York) **86**, 92 (1937).
21. R. W. G. Wyckoff, J. biol. Chem. **122**, 239 (1937).
22. W. M. Stanley, Science (New York) **83**, 626 (1936).
23. A. F. Ross, W. M. Stanley, Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **38**, 260 (1938).
24. F. C. Bawden, N. W. Pirie, I. D. Bernal, D. Fankuchen, Nature (London), **138**, 1051 (1936); I. D. Bernal, D. Fankuchen, Nature (London), **139**, 923 (1937).
25. F. C. Bawden, Proc. Roy. Soc. Biol. **125**, 297 (1938); I. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. Biol. **125**, 299 (1938).
26. K. M. Smith, I. P. Doncaster, Rap. III. Inter. Cong. Comp. Path. Athens (1936).
27. H. H. Mc Kinney, Phytopathology **16**, 893 (1926); I. H. Jensen, Phytopathology **23**, 964 (1933); **26**, 266 (1936); **27**, 69 (1937); F. O. Holmes, Phytopathology **24**, 845 (1934).
28. W. M. Stanley, J. biol. Chem. **117**, 325 (1937); R. W. G. Wyckoff, J. biol. Chem. **124**, 585 (1938).
29. W. M. Stanley, R. W. G. Wyckoff, Science (New York) **85**, 181 (1937).
30. H. S. Loring, R. W. G. Wyckoff, J. biol. Chem. **121**, 225 (1937); F. C. Bawden, N. W. Pirie, Brit. J. exper. Path. **19**, 66 (1938); Nature (London) **141**, 1105 (1938); E. Pfankuch, G. A. Kausche, Naturwiss. **26**, 382 (1938).

31. F. C. Bawden, N. W. Pirie, Nature (London) **139**, 546 (1937); Brit. J. exper. Path. **18**, 275 (1937); W. C. Price, R. W. G. Wyckoff, Nature (London) **141**, 685 (1938).
32. F. C. Bawden, N. W. Pirie, Nature (London) **141**, 513 (1938).
33. I. H. Beard, R. W. G. Wyckoff, Science (New York) **85**, 201 (1937); J. biol. Chem. **123**, 461 (1938); Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **36**, 562 (1937).
34. R. W. G. Wyckoff, Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **36**, 771 (1937).
35. I. H. Northrop, Science (New York) **84**, 90 (1936); **86**, 479 (1937); Collecting Net **12**, 188 (1937).
36. P. Rous, I. W. Beard, J. exper. Med. **62**, 523 (1935).
37. M. A. Lauffer, W. M. Stanley, J. biol. Chem. **123**, 507 (1938).
38. F. Kögl, Discussion Meeting on Growth Factors, Proc. Roy. Soc. Biol. **124**, 1 (1937).
39. O. Warburg, Erg. Enzymforschg **7**, 210 (1938).
40. K. Lohmann, Ph. Schuster, Biochem. Z. **294**, 188 (1937).
41. N. W. Pirie in „Perspectives in Biochemistry", Hopkins Presentation Volume (Cambridge 1937).

Diskussionsbemerkungen:

Butenandt (Berlin-Dahlem): Darf es bereits als sicher gelten, daß die einheitlichen Virusstoffe als Nukleoproteide aufzufassen sind, in denen die Nukleinsäure ein integrierender Bestandteil der Wirksamkeit ist? Stanley hat bis vor kurzer Zeit angegeben, daß wahrscheinlich die Darstellung phosphorfreier Präparate des Tabakmosaikvirus möglich ist.

Wöhlisch (Würzburg) weist auf die Beziehungen der Viren zu den Genen hin und stellt die Frage, ob es mit Sicherheit nachgewiesen sei, daß auch das einzelne Gen als Molekül aufgefaßt werden müsse. Er weist ferner in diesem Zusammenhange auf die von dem Physiker P. Jordan aufgestellte „Verstärkertheorie des Organismus" hin.

Kausche (Berlin-Dahlem): Frage von Wöhlisch. Eine Analogie zu den Genen kann noch nicht eindeutig experimentell gestützt werden. Infolgedessen kann einstweilen noch nicht von „Oinismutationen" gesprochen werden.

Lynen (München) Schlußwort: Stanley hat sich in allerletzter Zeit der Ansicht Bawden's angeschlossen, daß Tabakmosaikvirus ein Nukleoproteid ist. In beiden Arbeitskreisen wurde als Spaltstück eine Nukleinsäure isoliert, die mit Hefenukleinsäure große Ähnlichkeit besitzt.

Untersuchungen an Seifen aus synthetischen Fettsäuren.

Von A. Imhausen (Witten). (Eingegangen am 16. September 1938)

Leonardpreisträger des Jahres 1936.

Über die Geschichte der Oxydation von Kohlenwasserstoffen ist bereits viel geredet und geschrieben worden, so daß ich mich nur auf das Allernotwendigste beschränken kann.

Fast alle beschriebenen Verfahren haben den Anforderungen der Praxis nicht standgehalten. Die Märkische Seifen-Industrie hat nach anfänglichen Versuchen mit Braunkohlenparaffin sehr bald erkannt, daß man nur dann gute Produkte erzielen kann, wenn man als Ausgangsstoffe solche Kohlenwasserstoffe verwendet, die nicht nur die Konstitution der Fettsäuren schon vorgebildet enthalten, sondern vor allem keine Stoffe enthalten, die unerwünschte und die Qualität der Fettsäuren beeinträchtigende Nebenverbindungen ergeben. Dies sind bestimmte Fraktionen der bei der Kohlenoxydhydrierung anfallenden Kohlenwasserstoffe. Hiervon ausgehend haben die von der Märkischen Seifen-Industrie, Witten, und der Firma Henkel & Cie., G. m. b. H., Düsseldorf, gegründeten Deutschen Fettsäure-Werke in Witten ein großtechnisches Verfahren aufgebaut. Völlig unabhängig von meinen Arbeiten und der ursprünglichen Gemeinschaftsarbeit mit der Firma Henkel, die zur Errichtung des ersten Fettsäurewerkes führten, wurde von der I. G. Farbenindustrie ein Verfahren entwickelt und betriebsreif gemacht. Erst nach Inbetriebnahme der Wittener Anlage wurde auf Veranlassung höherer Reichsstellen aus allgemein volkswirtschaftlichen Gründen eine Zusammenarbeit und ein Austausch der Verfahren zwischen I. G. Farbenindustrie und Deutschen Fettsäurewerken vereinbart, um im nationalen Interesse das Beste von beiden Verfahren der praktischen Auswertung zuzuführen. Der Ausbau dieser Verfahrensgemeinschaft hat, wie erwartet, sich für die Weiterentwicklung befruchtend ausgewirkt. So wurde z. B. von Witten die Oxydationsapparatur und von der I. G. Farbenindustrie die Abdestillationsapparatur übernommen.

Im Schrifttum sind Äußerungen zu lesen, die eine abweichende Darstellung der Vorgänge bringen, weshalb hier objektiv die tatsächlichen Verhältnisse nochmals beleuchtet werden müssen. Die Großanlage der Deutschen Fettsäure-Werke

wurde ohne große Kinderkrankheiten in Betrieb gesetzt; es ist klar, daß das Verfahren laufend ausgebaut und verbessert wird, und daß hierbei der stattgefundene Verfahrensaustausch befruchtend gewirkt hat.

Welche Bedeutung der Fettsäure- und Fettsynthese zukommt, ersehen Sie daraus, daß im Weltkrieg durch die feindliche Hungerblockade $^3/_4$ Millionen Menschen in unserem Vaterlande an Unterernährung starben, das sind mehr als $^1/_3$ der auf dem Schlachtfeld Gefallenen.

Aber nicht nur im Kriege ist eine unzureichende Fettversorgung eine Gefahr, auch in normalen Zeiten und in Zeiten wirtschaftlicher und politischer Machtkämpfe ist ein mangelhaft versorgtes Volk ständig einem unerwünschten und oft unerträglichen Druck ausgesetzt.

Auf keinem anderen Gebiet ist die ernährungspolitische Grundlage Deutschlands so gefährdet wie auf dem Fettgebiet. Im Mittel verbrauchten wir in den letzten Jahren etwas über 2 Millionen t Fett jährlich. Hiervon wurden im Inland erzeugt 56 Proz., oder wenn man die Erzeugung aus ausländischen Futtermitteln abzieht, sogar nur 44 Proz., d. h. mit anderen Worten:

Bei vollständig geschlossenen Grenzen können wir nicht mehr 30 kg pro Kopf und Jahr, sondern nur weniger als 15 kg verbrauchen und dies auch nur unter der zweifelhaften Voraussetzung, daß die Inlandserzeugung auf gleicher Höhe gehalten werden kann. Von den genannten 2 Millionen t Fett werden rund 400 000 t, also $^1/_5$, im technischen Sektor verbraucht, wobei sogar nur 13 Proz. auf die Inlandserzeugung entfallen.

Wenn man auch annehmen mag, daß unser Fettverbrauch zu groß sei, so ist es doch sicher, daß die Fettlücke riesengroß ist und eine ernste Gefahr bedeutet. Mit der Schließung dieser Lücke können wir einen gewaltigen Schritt vorwärtsgehen auf dem Wege zur Unabhängigkeit unseres Volkes. Aus dieser Erkenntnis heraus gehen wir jeden Weg, der zu diesem Ziele führen kann. Wir fördern den Anbau einheimischer Ölfrüchte, insbesondere von Raps. So groß aber die relativen Erfolge in dieser Hinsicht auch sein mögen, so ist doch zu bedenken, daß eine wirklich durchschlagende Verbreiterung unserer Fettbasis auf diesem Wege nur unter Aufgabe der Selbstversorgung in anderen wichtigen Nahrungsmitteln erreicht werden kann.

Eine andere zusätzlich herangezogene Fettquelle ist das Walöl. Wenn wir mit unseren eigenen Fangflotten große Mengen Walöl ins Land bringen, so ist das in kurzer Zeit ein schöner Erfolg, der sich sehen lassen kann. Und doch darf man hier nicht vergessen, welche Gefahr es bedeutet, wenn unsere Ernährungsbasis in die Antarktis verlegt wird.

Anders liegen die Dinge dagegen bei dem von uns beschrittenen Wege der Herstellung synthetischer Fettsäuren auf der Grundlage von Kohle. Hier tritt keine Beschränkung der Getreideanbaufläche ein, und hier ist auch die Gefahr einer Blockade nicht vorhanden.

Unsere Stein- und Braunkohlen reichen noch für zahlreiche Generationen. Es kann deshalb kein Zweifel darüber bestehen, daß der sicherste Weg, der auch allein einen Dauererfolg verspricht, über die Fettsäuresynthese auf der Basis „Kohle" geht.

Bei der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch fallen neben Benzin höhere Kohlenwasserstoffe an, die sich durch ein zusätzliches Verfahren in Benzin überführen lassen. Wir wurden durch den Generalsachverständigen für den Vierjahresplan, Herrn Staatssekretär W. Keppler, der bekanntlich den Bau der Benzinanlagen nach Fischer-Tropsch ganz besonders gefördert hat, auf diese Kohlenwasserstoffe aufmerksam gemacht und erkannten, daß gewisse Fraktionen dieser Kohlenwasserstoffe einen ganz hervorragenden Ausgangsstoff für die Fettsäuresynthese darstellen.

Daß die erste Großanlage zur Erzeugung synthetischer Fettsäuren (die Deutschen Fettsäure-Werke Witten) in unwahrscheinlich kurzer Zeit gebaut und in Betrieb genommen werden konnte, ist wiederum der tatkräftigen Förderung des Herrn Staatssekretärs W. Keppler zu verdanken.

Herr Rietdorf, der Reichsbeauftragte für industrielle Fettversorgung, hatte auf Grund seiner umfassenden Kenntnisse der Fettlage die Bedeutung der Fettsäuresynthese schon sehr früh erkannt und daher von Anfang an fördernd mitgeholfen. Ganz besonders anspornend war und ist natürlich das Interesse des Führers und seines Beauftragten für den Vierjahresplan, Ministerpräsident Generalfeldmarschall Göring. —

Wenn man Fettsäuren synthetisch herstellen will, erscheint es von vornherein günstig, von einer Verbindung auszugehen, in der das Fettsäuremolekül, wenigstens konstitutionsmäßig gesehen, schon vorgebildet ist.

Wenn Sie sich das Strukturbild einer Fettsäure ansehen und dieses mit dem eines Grenzkohlenwasserstoffes vergleichen, so bemerken Sie sofort die große Ähnlichkeit im Aufbau beider Körperklassen.

Fig. 1. Teilansicht der Oxydationsanlage der Deutschen Fettsäure-Werke.

E. Schaal erkannte schon frühzeitig die Bedeutung einer technischen Auswertung der Paraffinoxydation. Schon vor 50 Jahren erschien sein Patent über ein Verfahren zur Oxydation von Petroleum und ähnlichen Kohlenwasserstoffen zu Säuren und zur Herstellung von Seifen und Estern dieser Säuren.

Es würde zu weit führen, auf die Geschichte der Paraffinoxydation einzugehen. Ich möchte nur bemerken, daß vor uns schon eine ganze Anzahl Versuchsstationen gebaut wurden; ich brauche z. B. nur an die Firma Fantho & Co. in Pardubitz zu erinnern, die schon 1916 Fettsäuren aus Paraffin herstellten, sowie an die außerordentlich eingehenden Versuche Zerner's bei der „Centra" Seifen, Kerzen und Fettsäure A.-G.

Eine Aussprache mit den Herren aus Baton Rouge, Amerika, gelegentlich eines Besuches in Witten, ergab, daß die von der I. G. Farbenindustrie mit der Standard-Oel Companie in Baton Rouge erbaute Anlage als Zwischenstufe zu werten ist, da sie auch heute noch nicht nach dem neuesten Stande der Technik arbeitet.

Man muß heute von einer technisch gut

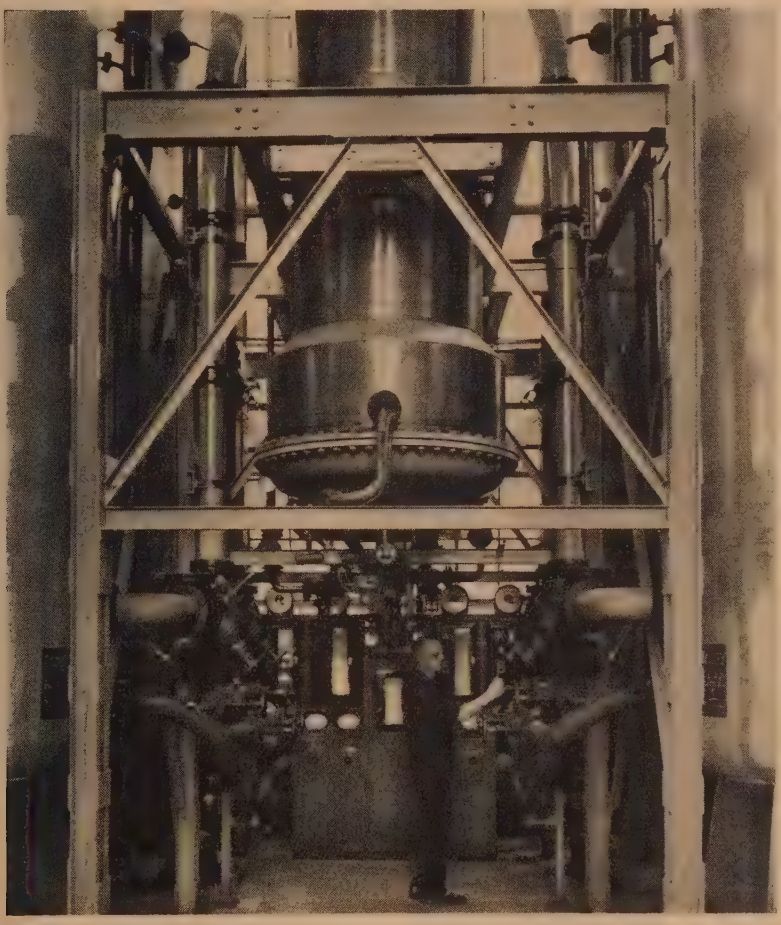


Fig. 2. Eine der Meß- und Bedienungszentralen der Deutschen Fettsäure-Werke.

arbeitenden Anlage verlangen, daß die Fettsäuren Kennzahlen besitzen, die denen der natürlichen Fettsäuren ähneln. Dies bezieht sich auf Verseifungszahl, Esterzahl, Oxysäuren, Unverseifbares, Farbe usw.

Ich möchte Ihnen einige Bilder aus unserer Großanlage zeigen, und zwar zeige ich Ihnen zunächst unsere Laboratoriumsanlage und daran anschließend Bilder aus unserer Großanlage (aus der großen Zahl der im Vortrage gezeigten Bilder sind in vorliegendem Aufsatz nur die Fig. 1—4 wiedergegeben).

Der Prozeß verläuft exotherm. Die Wärme wird durch innenliegende Kühlschlangen abgeführt.

Bei der Synthese von Fettsäuren aus Kohlenwasserstoffen muß man besonders darauf achten, daß die einmal gebildeten Fettsäuren erhalten bleiben, denn, wie Sie wissen, ist die Fettsäure durchaus nicht unempfindlich gegen eine weitere Oxydation, im Gegenteil, sie ist reaktionsfähiger als der Kohlenwasserstoff. Es dürfte Ihnen bekannt sein, daß sich unter oxydierendem Einfluß aus Fettsäuren Oxysäuren bilden.

Diese Verbindungen sind sehr unerwünscht, denn die Oxysäuren sind z. B. technisch nicht destillierbar und ihre Alkalisalze nicht aussalzbar. Weiterhin können Oxysäuren nicht nur unter intramolekularer Wasserabspaltung in Laktone übergehen, sondern es kann sich auch die alkoholische Hydroxylgruppe der einen Oxysäure mit der Karboxylgruppe der anderen Oxysäure verestern. Man faßt diese Körperklassen unter dem Namen „Estolide" zusammen.

Zu diesen Verbindungen vereinigen sich nicht nur zwei, sondern auch mehrere Säuren. An der

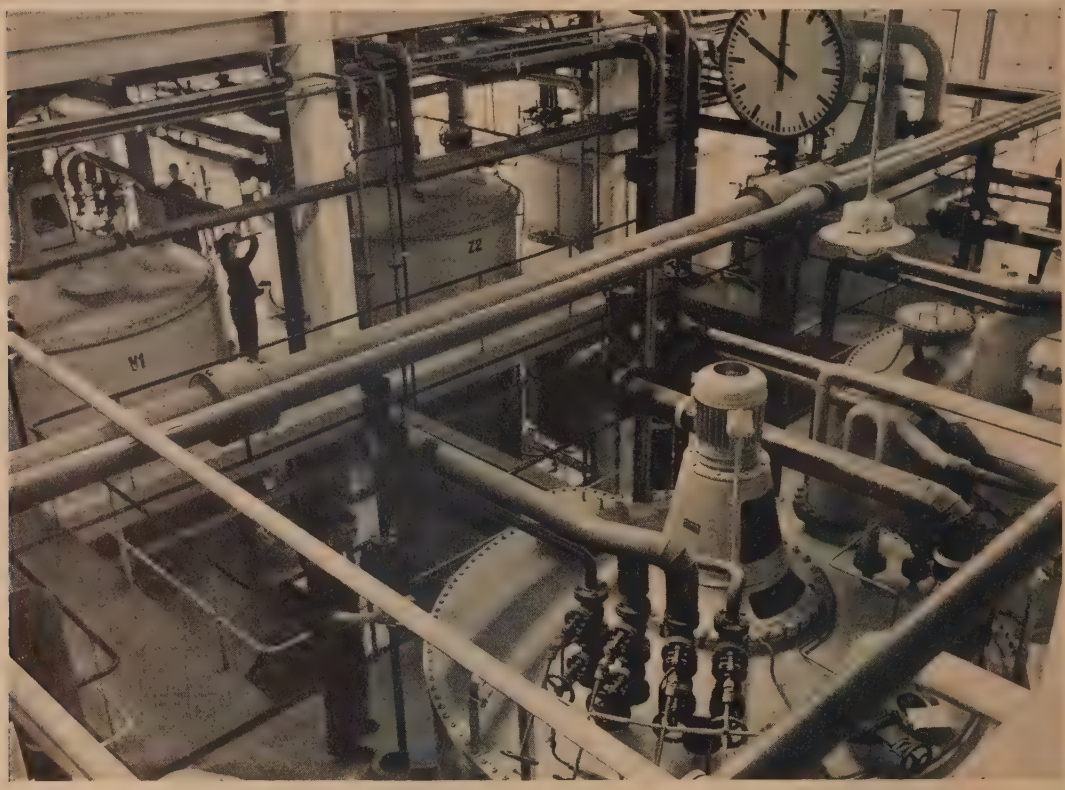


Fig. 3. Ausschnitt aus der Verseifungs- und Zersetzungsanlage der Deutschen Fettsäure-Werke.

übermäßigen Bildung von Oxysäuren sind viele Arbeiten anderer Forscher gescheitert.

Wenn Sie sich weiter vorstellen, daß die Oxydation der Fettsäuren bis zu den Ketosäuren oder Dikarbonsäuren führen kann, und daß sich diese Säuren wieder mit Alkoholen, die unter anderem auch als Nebenprodukte bei der Oxydation auftreten, zu den entsprechenden Estern umsetzen können, so machen Sie sich vielleicht ein Bild von dem komplizierten Reaktionsmechanismus. Wir unterbrechen deshalb bei einem bestimmten Punkt die Oxydation und nehmen die gebildeten Fettsäuren durch Verseifen aus dem Reaktionsgemisch.

Die noch stark paraffinhaltige Seife wird aus den Verseifungskesseln abgelassen und das abgesetzte Unverseifbare der Oxydation wieder zugeführt.

Die Seife kann nun entweder durch Extraktion oder durch Abdestillation vom Unverseifbaren befreit werden.

Wir erkannten von vornherein, daß die Abdestillation das beste Verfahren sein mußte, weil sie Fettsäuren mit sehr geringer Esterzahl und sehr geringem Unverseifbaren liefert, während beim Extraktionsverfahren die Esterzahl verhältnismäßig hoch ist. Für die Abdestillation sind eine Reihe von Apparaturen möglich, eine besonders gute hat die I. G. Farbenindustrie entwickelt.

Die so gewonnene Fettsäure ist für die Seifenindustrie und für die Veresterung zu Speisefett noch ungeeignet; sie muß von den seifensiederisch unverwendbaren Fettsäuren getrennt werden. Die gewonnene Hauptfraktion bildet ein sehr breites Band von Fettsäuren von C_{10}—C_{22}.

Ich möchte kurz zusammenfassen:

Unser Ausgangsprodukt sind Stein- oder Braunkohlen, die als Kohlenoxyd mit Wasserstoff im Kontaktofen die Kohlenwasserstoffe liefern. Diese Kohlenwasserstoffe oxydieren wir mit Luftsauerstoff zu Fettsäuren, die wir einmal zu den entsprechenden Seifen umsetzen, oder, wenn wir noch einen Schritt weitergehen wollen, zu Fetten verestern können.

Durch die Fettsäuresynthese haben wir, wie gesagt, ein sehr breites Band der verschiedensten Fettsäuren von C_{10}—C_{22} vorliegen. Es war nun besonders interessant, dieses breite Band der synthetischen Fettsäuren auf ihre seifensiederischen Qualitäten zu prüfen und zu untersuchen, welcher Platz ihnen auf dem Gebiete der Seifenherstellung zukommt.

Die kolloidchemische Forschung hat gezeigt, daß nur solche Stoffe Waschеigenschaften entfalten, die hydratisierbare Kolloide darstellen. Eine hydrophile, kolloide Lösung kann sich immer dann bilden, wenn bestimmte mittlere Lösungseigenschaften vorhanden sind, d. h. der Stoff darf weder zu wasserlöslich, noch zu wasserunlöslich sein. Die Salze der Fettsäuren besitzen nun eine Struktur, die eine hydrophobe und eine hydrophile Seite erkennen läßt. Die Fettsäuren haben bekanntlich lange hydrophobe Ketten — die Methylengruppen —, die bestrebt sind, die Verbindung aus dem Wasser herauszuziehen, und die hydrophile Karboxylgruppe, die in das Wasser hineinzieht. Aus diesem Antagonismus ergeben sich die besonderen Lösungseigenschaften der fettsauren Salze. Ist die hydrophobe Seite zu kurz, wie z. B. bei der Essigsäure, so ist die Verbindung zu wasserlöslich und kann keine kolloiden Eigenschaften entfalten, z. B. essigsaures Natrium. Ist die hydrophobe Kette zu lang, so ist die hydrophile Seite zu schwach und die Verbindung wird zu unlöslich und kann ebenfalls in Wasser keine kolloiden Eigenschaften mehr entfalten. Hieraus ergibt sich, daß nur ein bestimmtes Intervall in der homologen Reihe kolloide Eigenschaften in wässeriger Lösung zeigen kann.

Die kolloiden Eigenschaften werden sichtbar durch verschiedene meßbare Eigentümlichkeiten:

1. Gelbildung:

Martin H. Fischer und Zsigmondy und Schüler haben eingehend die Grenzen dieses Gelbildungsvermögens erforscht und festgestellt, daß vom Natrium-Kaprylat an die Gelbildung anfängt, sichtbar zu werden. Bei Natrium-Behenat müssen schon sehr verdünnte Lösungen hergestellt werden, um vergleichbare Gele zu bekommen.

2. Oberflächenspannung:

Auch hier zeigt sich der Beginn der Oberflächenspannungserniedrigung ungefähr beim Kaprylat. Dementsprechend beginnen hier auch die Eigenschaften sichtbar zu werden, die zum großen Teil von der Oberflächenspannung abhängig sind, wie Emulgierfähigkeit, Waschwirkung, Adsorptionskraft.

3. Viskosität:

Auch die Viskosität ist ein charakteristisches Merkmal von kolloiden Lösungen, so daß Graham das Viskosimeter geradezu als ein Kolloidoskop bezeichnete. Eine gewisse Viskosität ist deshalb für die Waschеigenschaften wichtig, da eine bestimmte Haftfähigkeit der Seifen an das Waschgut vorhanden sein muß. Es ist ja auch bekannt, daß für die Emulgierung ebenfalls eine gewisse Viskosität nötig ist, um vorzeitige Entmischungen zu verhindern. Auch in der Waschflotte muß die Seife befähigt sein, den Schmutz eine gewisse Zeit zu tragen, um ihn nicht absetzen zu lassen. Die Viskositätskurve zeigt vom Kaprylat an einen merklich steilen Anstieg.

4. Die elektrischen Eigenschaften der Seifenlösungen führen vielfach noch ein wenig beachtetes Dasein. Es ist bekannt, daß Fremdteile wie Kaolin u. dgl. durch die Seife elektrisch umgeladen und dadurch vom Waschgut entfernt werden können.

Aber nicht nur aus diesem Grunde sind die elektrischen Eigenschaften wichtig, sondern sie sind maßgeblich beteiligt an der Lösungsfähigkeit. Man stellt es sich ja bekanntlich, insbesondere nach Mc Bain, so vor, daß die einzelnen Seifenmizellen aus neutralen Molekülaggregaten bestehen, an die negativ geladene Säurerestionen und positiv geladene Metallionen adsorbiert werden. Das ist deshalb wichtig, da dadurch Einflüsse von Elektrolyten, insbesondere solcher alkalischer Natur, schon durch die Mizelle als solche kompensiert werden. Ein gewisser Zusatz von Alkali verschwindet bekanntlich bei der Messung vollkommen, ist also fest von dem Micellion aufgenommen.

Auch das Seifensieden und das Weiterverarbeiten von Seifen, wie z. B. das Kühlen, das Trocknen, Pilieren usw. ist von kolloidchemischen Phänomenen durchdrungen. Es wird an die Versuche der Kristallisationskeimbildung und der Kristallisationsgeschwindigkeit erinnert, die bei der Kühlung von Kernseifen eine große Rolle spielt.

Das Trocknen von Seifen ist ein sehr komplizierter Vorgang. Schon die nicht quellbaren Kolloide zeigen bei der Wässerung und Entwässerung nach den Untersuchungen von van Bemmelen und Zsigmondy interessante Eigenschaften. Um wie viel verwickelter sind diese Vorgänge bei einem quellbaren Kolloid wie der Seife.

Der bereits erwähnte Piliervorgang ist nicht eine einfache Durchmischung der Seifen, sondern es spielen hier Vorgänge der Gleichrichtung der Mizelle eine Rolle, was wiederum für die Plastizität von Bedeutung ist.

Die Verwicklung der kolloidchemischen Vorgänge an Seifen wird dadurch noch größer, daß die Eigenschaften der einzelnen Individuen der fettsauren Salze nicht additiv sind. Das ist auch der Grund, weshalb das Band der technischen fettsauren Salze verhältnismäßig breit ist, da fettsaure Salze, die in ihren kolloiden Eigenschaften nicht so stark ausgeprägt, oder solche, die zu wasserlöslich sind, in ihrem Verhalten durch Mischung günstig beeinflußt werden.

Die im folgenden zusammengestellten Untersuchungsergebnisse versuchen ein möglichst

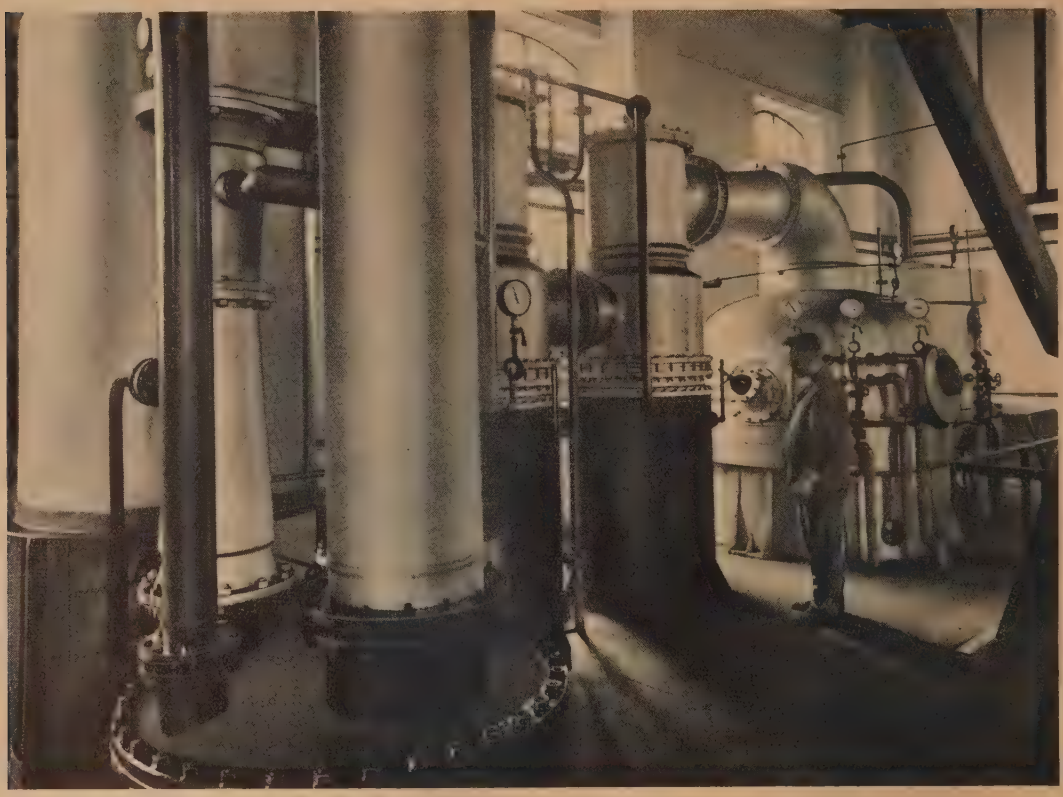


Fig. 4. Destillationsanlage für synthetische Fettsäuren der Märkischen Seifen-Industrie.

klares Bild zwischen Seifen aus synthetischen Fettsäuren und aus natürlichen Fettsäuren hergestellt zu geben.

Bei der Entwicklung der neuen Apparaturen und bei den Messungen wirkten mit: die Herren Direktor Dr. W. Prosch, Dr. Wachs, Dr. Karl-Heinz Imhausen und Dr. Malß, denen ich an dieser Stelle herzlich danke.

Da man die synthetischen Fettsäuren weitestgehend fraktionieren kann, gelingt es durch geeignete Fraktionskompositionen, Seifen herzustellen, die für die verschiedensten Zwecke eine optimale Wirkung haben.

Für die Wäschereipraxis verlangt man Seifen, die bei 80° noch gut schäumen, sich aber in fast kaltem Wasser spülen lassen. Wie Sie aus den Versuchen ersehen, ist es uns gelungen, eine 80proz. Seife herzustellen, die diesen Bedingungen weitestgehend entspricht. Voraussetzung und unbedingt erforderlich hierfür ist die Kenntnis des Fettansatzes und der analytischen Daten der zu vergleichenden Proben.

Die Untersuchung der wässerigen Lösungen wurde mit Konzentrationen von 0,1, 0,2 und 0,5 Proz. bei 20, 50 und 80° durchgeführt, in Anlehnung an die Erfordernisse des Verbrauchers.

(Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf gleichen Fettgehalt.)

Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte im Stalagmometer nach Traube, das von einem Wassermantel umgeben war, wobei die Versuchstemperatur durch einen Ultrathermostaten nach Höppler eingestellt werden konnte.

Die σ-Werte der Seifen bei den einzelnen Temperaturen und Konzentrationen sind, wie die Tabelle I zeigt, wenig verschieden. Die geringen Schwankungen erklären sich durch das breitere Band der synthetischen Fettsäuren.

Bei den Viskositätsmessungen (Tab. II) tritt der Einfluß des breiten Bandes der synthetischen Fettsäure dadurch in Erscheinung, daß die Werte der Seife aus synthetischen Fettsäuren niedriger liegen als die aus natürlichen.

Das Schaumvermögen (Tab. III) wurde erstmalig in einem, nach den Ideen von Wo. Ostwald in unserem Werk entwickelten Apparat exakt ge-

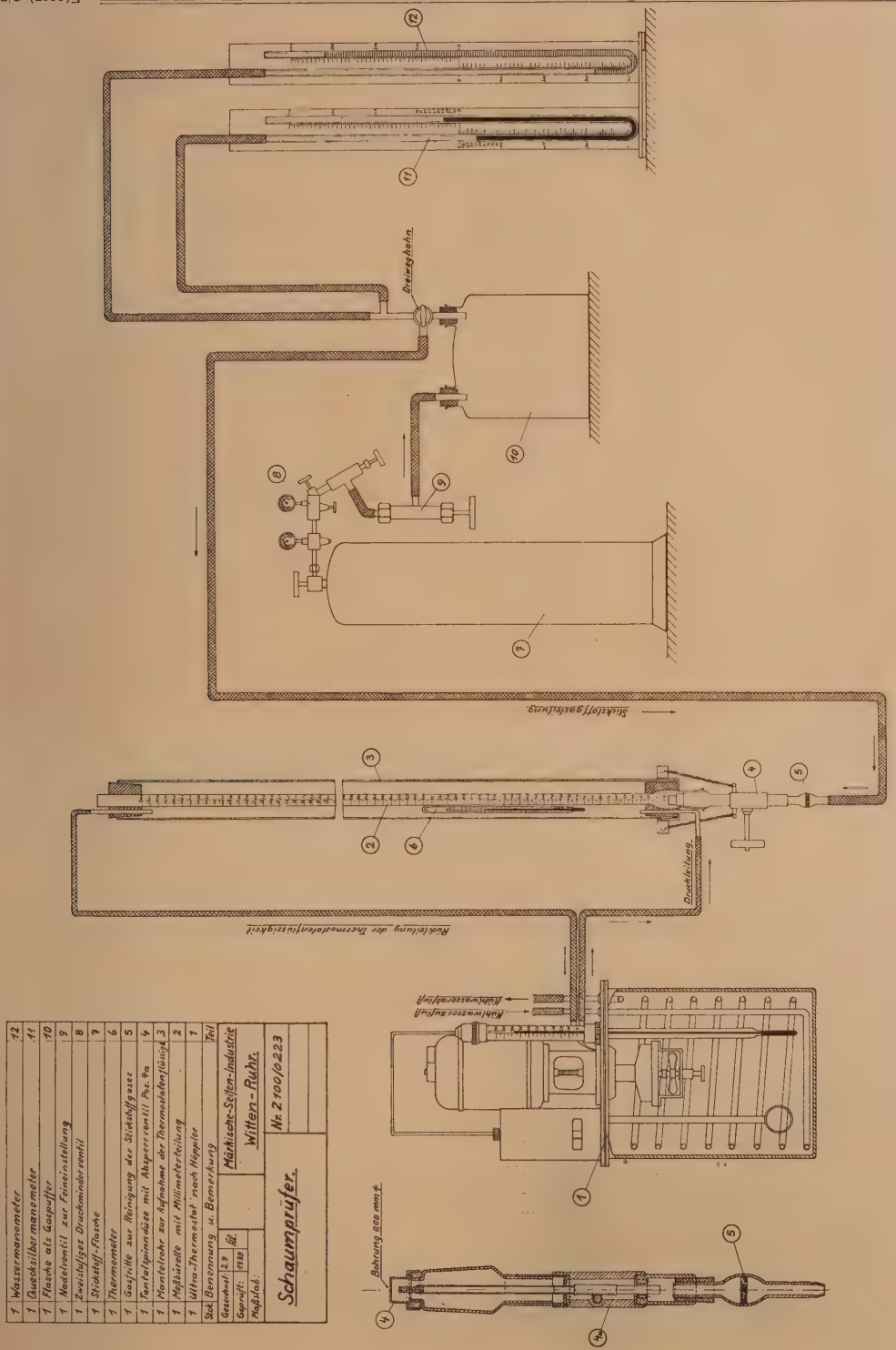

Dreiweghahn
Stickstoffzuleitung
Drucksteigerung
Kühlwasserzufluß
Kühlwasserabfluß
Bohrung 2,8 mm ø
Schaumprüfer.
Nr. 2100/0223
Witten-Ruhr.
Mathische-Seifen-Industrie
Gezeichnet: 2.9
Geprüft:
Maßstab:
1938
Stck Benennung u. Bemerkung
1 Wassermanometer 12
1 Quecksilbermanometer 11
1 Flasche als Gaspuffer 10
1 Nadelventil zur Feineinstellung 9
1 Zweifachfeste Druckminderventil 8
1 Stickstoff-Flasche 7
1 Thermometer 6
1 Graphite zur Reinigung des Stickstoffgases 5
1 Tantalspirale mit Absperrventil Pos. 9a 4
1 Mantelrohr zur Aufnahme der Thermometerfüllung 3
1 Meßbürette mit Millimeterteilung 2
1 Ultra-Thermostat nach Höppler 1
Teil

Fig. 5.

Tab. I. Oberflächenspannung in dyn./cm.*)

t in °C	Seife aus synthetischer Fettsäure	Seife aus natürlicher Fettsäure	80proz. Seifenflock.
	0,1 proz. Lsg.	0,111 proz. Lsg.	0,1 proz. Lsg.
20	36,8—36,9	26,2	28,3
50	25,9	20,5	20,2
80	22,2	18,8—19,2	19,1
	0,2 proz. Lsg.	0,222 proz. Lsg.	0,2 proz. Lsg.
20	36,4—36,2	29,4—29,6	27,4
50	25,7	19,4	20,9
80	20,6	19,3	19,2
	0,5 proz. Lsg.	0,555 proz. Lsg.	0,5 proz. Lsg.
20	34,3	—	35,0
50	26,5	21,1	21,8
80	22,9	21,1	20,8

Tabelle II.
Viskositätsbestimmungen (in Centipoise).

Seife aus synth. Fettsäure	Seife aus nat. Fettsäure	80 proz. Seifenflocken
0,1 proz. Lösg.	0,111 proz. Lsg.	0,1 proz. Lösg.
bei 20°C 1,0170	bei 20°C 1,0436	bei 20°C 1,0134
bei 50°C 0,5620	bei 50°C 0,5624	bei 50°C 0,4586
bei 80°C 0,3827	bei 80°C 0,3854	bei 80°C 0,3800
0,2 proz. Lsg.	0,222 proz. Lsg.	0,2 proz. Lsg.
bei 20°C 1,0196	bei 20°C —	bei 20°C —
bei 50°C 0,5614	bei 50°C 0,5624	bei 50°C 0,5486
bei 80°C 0,3827	bei 80°C 0,3814	bei 80°C 0,3800
0,5 proz. Lsg.	0,555 proz. Lsg.	0,5 proz. Lsg.
bei 20°C —	bei 20°C —	bei 20°C —
bei 50°C 0,5721	bei 50°C 0,5753	bei 50°C 0,5754
bei 80°C 0,3813	bei 80°C 0,3922	bei 80°C 0,3990

Tabelle III. Schaumzahlen (dynamische Schaumhöhe) in mm/Min.*)

t in °C	Seife aus synthetischer Fettsäure	Seife aus natürlicher Fettsäure	80proz. Seifenlocken
	0,1 proz. Lsg.	0,111 proz. Lsg.	0,1 proz. Lsg.
20	167,1—167,5	149,4—152,2	156,4—157,5
50	135,6—135,9	189,0—188,6	177,5—178,3
80	145,1—147,1	106,5—108,0	202,0—202,5
	0,2 proz. Lsg.	0,222 proz. Lsg.	0,2 proz. Lsg.
20	171,0—171,3	181,7—183,0	178,0—179,0
50	206,6—206,2	206,0—208,0	203,0—206,0
80	150,0—152,1	95,0— 94,5	208,0—210,0
	0,5 proz. Lsg.	0,555 proz. Lsg.	0,5 proz. Lsg.
20	165,3—162,2	196,0—197,6	185,1—185,5
50	178,4—178,0	203,0—205,8	190,0—190,0
80	113,2—118,7	129,7—130,3	94,6— 97,7

*) Doppelwerte durch Bindestrich getrennt.

messen. Es wurde die dynamische Schaumhöhe, d. h. der Schaumanstieg pro Minute bestimmt (in Fig. 5 sehen Sie eine Skizze der Apparatur). Bei genauer Einhaltung von Druck und Temperatur erhält man gut reproduzierbare Werte.

Die nächste Tabelle III zeigt eine Zusammenstellung der Schaumzahlen, gemessen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen.

Die Zusammensetzung der synthetischen Fettsäure (C_{10}—C_{22}, wobei meist das Maximum bei C_{14}—C_{16} liegt), spiegelt sich in der Schaumhöhe bei den verschiedenen Temperaturen wieder. Während beim natürlichen Fettansatz die Maxima des Schaumvermögens gemäß seiner Zusammensetzung ausschließlich bei 50° liegen, zeigt die synthetische Seife auch bei 20 und 80° eine verhältnismäßig gute Schaumbildung.

Eine auf Grund der Meßergebnisse hergestellte 80proz. Seife zeigt ein gutes Schaumvermögen bei allen Temperaturen und Konzentrationen. Diese Seife wurde speziell für das von Paul Brettschneider angegebene Waschverfahren hergestellt und hat sich auch in der Praxis bestens bewährt.

Auch Goldzahl und Schwellenwert (Tab. IV–VI) (unter Schwellenwert wird hier die beginnende, im Photometer abzulesende Trübung bezeichnet) sind Funktionen der Zusammensetzung des jeweiligen Fettansatzes, wie die zusammengestellten Zahlen darlegen.

Die Goldzahl wurde nach Zsigmondy bestimmt und der Schwellenwert im Pulfrich'schen Photometer mit Filter S_{53}. Die Kurve (Fig. 6) gibt ein

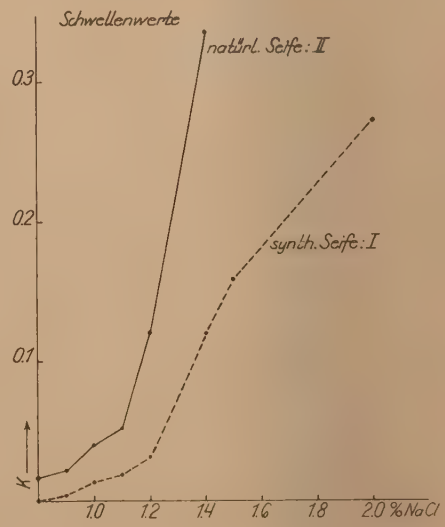


Fig. 6.

Tabelle IV. Goldzahl.

Seife aus synthetisch. Fettsäure	Seife aus natürlicher Fettsäure
0,05proz. Lösung 0,25	0,0555proz. Lösung 0,10—0,15
0,1proz. Lösung 0,20	0,111proz. Lösung 0,10—0,20

Tabelle V. Schwellenwert.

Seife aus synthetisch. Fettsäure	Seife aus natürlicher Fettsäure
1,2 Proz. NaCl bei 0,05proz. Lösung	1,1 Proz. NaCl bei 0,0555proz. Lösung

Tabelle VI. Schwellenwerte.

E = Extinktion, S = Schichtdicke der Küvette, K = Extinktionskoeffizient.

Proz. NaCl	*E*	*S*	*K*
I. 0,05proz. Seifenlösung aus synthetischer Fettsäure (je 100 ccm + g Kochsalz)			
0,9	0,010	3	0,0033
1,0	0,041	3	0,0136
1,1	0,052	3	0,0173
1,2	0,098	3	0,0327
1,4	0,359	3	0,1196
1,5	0,470	3	0,1566
2,0	0,820	3	0,2733
II. 0,055proz. Seifenlösung aus natürlicher Fettsäure (je 100 ccm + g Kochsalz).			
0,8	0,045	3	0,0150
0,9	0,065	3	0,0216
1,0	0,120	3	0,0400
1,1	0,155	3	0,0516
1,2	0,358	3	0,1190
1,4	1,010	3	0,3362

Bild vom Verlauf des Ausflockungsgrades und zeigt die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten bei Natriumchloridzusatz.

Es erschien von Interesse, das Verhalten der Seifen gegen hartes Wasser zu prüfen, d. h. zu untersuchen, wie stark und in welchem Dispergierungsgrad Kalkseifenbildung auftritt.

Zur Bestimmung des „Kalkseifentrübungsgrades" wurde zu einer bestimmten Menge Seifenlösung steigende Mengen Wasser von 10 Härtegraden zugegeben und im Photometer der Extionskoeffizient verfolgt. Tabelle VII zeigt die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten vom prozentualen Wasserzusatz. Auch hier wurde mit Filter S_{53} gemessen.

In Anlehnung an das Waschverfahren von Herrn Brettschneider wurde die Waschwirkung der beiden Seifen geprüft. Zur Verfügung standen Gewebe des Staatlichen Materialprüfungsamtes aus Leinen, Baumwolle, Mischgewebe und Zellwolle.

Tabelle VII. Kalkseifentrübungsgrad.

E = Extinktionskoeffizient, S = Schichtdicke der Küvette, K = Extinktionskoeffizient.

ccm H_2O	*E*	*S*	*K*
I. 0,222proz. Lösung von natürlicher Seife (je 10 ccm + ccm H_2O) (10 Härtegrade)			
+ 0,4	0,066	2	0,033
0,8	0,066	2	0,033
1,2	0,070	2	0,035
1,6	0,070	2	0,035
2,0	0,097	2	0,049
2,4	0,101	2	0,051
2,8	0,111	2	0,056
3,2	0,188	2	0,078
3,6	0,155	2	0,094
4,0	0,200	2	0,100
4,4	0,209	2	0,105
4,8	0,209	2	0,105
5,2	0,209	2	0,105
II. 0,2proz. Lösung von synthetischer Seife (je 10 ccm + ccm H_2O) (10 Härtegrade)			
+ 0,4	0,005	2	0,003
0,8	0,021	2	0,011
1,2	0,043	2	0,022
1,6	0,056	2	0,028
2,0	0,056	2	0,028
2,4	0,060	2	0,030
2,8	0,088	2	0,044
3,2	0,099	2	0,049
3,6	0,100	2	0,050
4,0	0,105	2	0,053
4,4	0,151	2	0,076
4,8	0,151	2	0,076
5,2	0,151	2	0,076

Tabelle VIII. Waschversuche.

Anschmutzung:	3,5 Tl. Pelikan Perltusche 1000 Tl. Wasser 100 Tl. Mineralöl 100 Tl. Palmöl 800 Tl. Trichloräthylen
Vorwäsche:	Jede Wäsche bei 60° mit 0,1proz. Sodalösung 8 Minuten vorgewaschen
Badlösung:	synthet. Fettsäure: 2,4 g Seife/L. natürl. Fettsäure: 2,7 g Seife/L. (entspr. 0,2proz. Fettsäure im Kondenswasser)
Temperatur:	80° C
Zeit:	8 Minuten
Spülung:	2mal in Kondenswasser (bei 40 und 60° C je 3 Minuten) 1 mal in Leitungswasser (3 Minuten bei 20° C)
Anzahl der Wäschen:	50

Anmerkung: Bei der 10., 20., 30., 40. und 50. Wäsche 2 Seifengänge. Nach der 50. Wäsche noch 3 weitere Seifengänge ohne neue Anschmutzung.

Tabelle IX. Weißgehalt von Geweben aus Waschversuchen.

Filter L_2; Albedo (A) $= \frac{a}{b} \cdot 100$; b = 98.

1. Synthetische Fettsäure. Waschwert (W.W.) $= \frac{A_n \cdot 100}{A_0}$.

Gewebe	Ungewaschen		Nach 11 Wäschen			Nach 20 Wäschen		
	a	A_0 Proz.	a	A_{11} Proz.	W.W.$_{11}$ Proz.	a	A_{20} Proz.	W.W.$_{20}$ Proz.
Baumwolle .	90,5	92,3	73,0	74,5	80,7	75,3	76,8	83,2
Mischgewebe	90,0	91,8	72,0	73,5	80,1	76,5	78,0	85,0
Zellwolle . .	87,0	88,9	72,0	73,5	82,8	71,5	73,0	82,1
Leinen . .	71,2	72,6	52,8	53,9	74,3	50,0	51,0	70,3

Gewebe	Nach 30 Wäschen			Nach 40 Wäschen			Nach 50 Wäschen		
	a	A_{30} Proz.	W.W.$_{30}$ Proz.	a	A_{40} Proz.	W.W.$_{40}$ Proz.	a	A_{50} Proz.	W.W.$_{50}$ Proz.
Baumwolle .	70,0	71,5	77,4	58,0	59,2	64,1	60,0	61,2	66,4
Mischgewebe	72,0	73,5	80,0	56,0	57,2	62,3	57,5	58,7	64,0
Zellwolle . .	70,4	71,7	80,8	66,0	67,4	75,8	65,0	66,4	74,7
Leinen . .	50,8	51,8	71,3	42,9	43,8	60,4	45,0	46,0	63,3

Tabelle X. Weißgehalt von Geweben aus Waschversuchen.

Filter L_2; Albedo (A) $= \frac{a}{b} \cdot 100$; b = 98.

2. Natürliche Fettsäure. Waschwert (W.W.) $= \frac{A_n \cdot 100}{A_0}$.

Gewebe	Ungewaschen		Nach 11 Wäschen			Nach 20 Wäschen		
	a	A_0 Proz.	a	A_{11} Proz.	W.W.$_{11}$ Proz.	a	A_{20} Proz.	W.W.$_{20}$ Proz.
Baumwolle .	90,5	92,4	69,0	70,6	76,5	71,5	73,0	79,0
Mischgewebe	90,0	91,8	68,0	69,4	75,6	73,0	74,5	81,2
Zellwolle . ..	87,0	88,9	68,0	69,4	78,1	70,0	71,5	80,5
Leinen . .	71,2	72,6	47,2	48,2	66,3	48,0	49,8	67,5

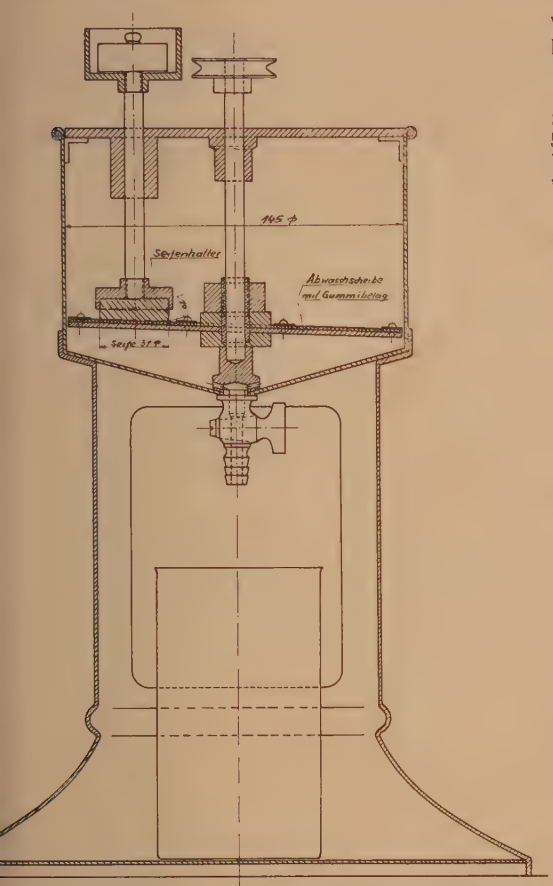
Gewebe	Nach 30 Wäschen			Nach 40 Wäschen			Nach 50 Wäschen		
	a	A_{30} Proz.	W.W.$_{30}$ Proz.	a	A_{40} Proz.	W.W.$_{40}$ Proz.	a	A_{50} Proz.	W.W.$_{50}$ Proz.
Baumwolle .	73,0	74,5	80,6	55,8	57,0	61,7	60,0	61,3	66,5
Mischgewebe	70,0	71,5	77,9	55,0	56,2	61,3	57,0	58,3	63,5
Zellwolle . .	66,0	67,4	76,0	60,5	61,8	69,6	61,0	62,2	70,2
Leinen . .	48,0	49,0	67,4	44,4	45,3	62,4	43,0	43,9	60,2

In der Tab. VIII ist die Anordnung der Waschbedingungen zusammengestellt. Die nächsten Tabellen IX und X zeigen die Ergebnisse der Waschversuche. Gemessen wurde der Weißgehalt im Pulfrich'schen Kugelreflektometer. Als Vergleich diente eine Barytweißplatte.

Laboratoriumsmäßig sind bekanntlich Waschversuche sehr schwierig anzustellen. Bei den hier vorliegenden Versuchen ist nicht der Weißgehalt an sich maßgebend, sondern nur im Vergleich zwischen fettsauren Salzen aus synthetischer Fettsäure und natürlicher Fettsäure.

Bei den bei solchen Messungen üblichen Streuungen ist eine geringe Überlegenheit der synthetischen Seife festzustellen.

In Fig. 7 sehen Sie einen Schnitt durch den Apparat zur Bestimmung der Abwaschgeschwindigkeit. Man sieht oben eine Schale, in die ein bestimmtes Volumen Wasser eingefüllt wird. In der Mitte der Schale befindet sich eine senkrechte Welle, die maschinell genau mit bestimmten Tourenzahlen einreguliert ist und eine runde, schräg eingestellte Platte in Rotation bringt. Diese Platte ist mit einer ebenen Gummiplatte bedeckt. Die Wasserfüllung ist so einreguliert, daß immer nur gut die Hälfte der Platte von



...arat zur Bestimmung der Abwaschgeschwindigkeit.

Fig. 7.

Wasser bedeckt ist. Auf der Platte ruht ein zylindrisch ausgestanztes Seifenstück von genau vorgeschriebenem Durchmesser. Dieses Seifenstück ist auf einer senkrechten Stange befestigt, die oben in einer kleinen Gewichtsschale mündet, in die ein bestimmtes Gewicht gelegt werden kann. Diese Anordnung hat den Vorteil, die Verhältnisse der Praxis nachzuahmen, da das Seifenstück in regelmäßigem Turnus mit Luft und Wasser in Berührung kommt. Nach einer bestimmten Zeit wird das mit Seife angereicherte Wasser durch einen Hahn in ein Becherglas abgelassen und der Fettgehalt bestimmt. Kennt man das Gewicht des Frischstückes und dessen Fettgehalt, so hat man ein genaues Maß der Abwaschgeschwindigkeit. Eine nachträgliche Wägung des Stückes erscheint ungenau, da das Seifenstück inzwischen gequollen ist.

Die Tabelle XI zeigt die Abnahme des Gewichtes in Prozenten bei synthetischer Seife und bei natürlicher Seife.

Tabelle XI. Abwaschversuche.

Seifenzylinder: 31 mm ⊖; ~ 10 mm h. Versuchszeit: 5 Minuten; gesamte Weglänge 31,7 m. 450 ccm Wassereinsatz, 50 ccm Wasser zum Nachspülen.

Synthetische Seife	Einwaage	Abnahme in Proz.
Versuch 1	9,30 g	17,35
Versuch 2	9,15 g	19,45
Natürliche Seife	**Einwaage**	**Abnahme in Proz.**
Versuch 1	9,26 g	15,68
Versuch 2	9,00 g	17,71

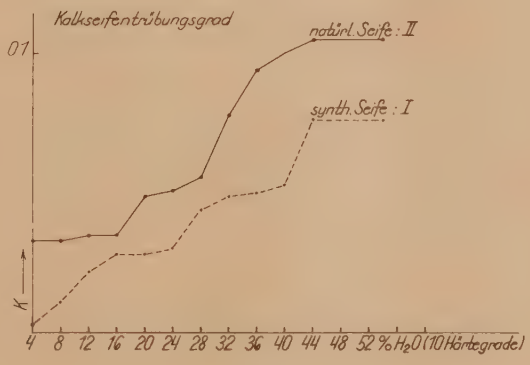


Fig. 8.

Ein gutes Kriterium für die Güte der Seife ist der Aschegehalt nach 50 Wäschen. Man sieht auf folgender Tab. XII den Aschegehalt vor und nach den Wäschen bei den verschiedensten Geweben angegeben. Für den geringen Aschegehalt ist auch die zweckmäßige Waschmethode mitbestimmend.

Tabelle XII. Aschezunahme der Gewebe.

Gewebe	Aschegehalt vor der Wäsche in Proz.	Aschegehalt nach der 50. Wäsche in Proz.	
		synthet. Fettsäure	natürl. Fettsäure
Baumwolle	0,07	0,24	0,32
Mischgewebe . . .	0,11	0,32	0,34
Zellwolle	0,33	0,30	0,36
Leinen	0,21	0,47	0,46

Daß man auch anständige Toiletteseifen aus synthetischen Fettsäuren herstellen kann, sollen Ihnen Proben, die zum Mitnehmen bereitliegen, beweisen.

Wie plastisch die Seife ist, sehen Sie an diesem Seifenstrang, der sich, ohne zu knicken, zu einer Schleife binden läßt.

In der letzten Zeit wurden vielfach Äußerungen getan, die das Problem der Speisefetterzeugung aus synthetischen Fettsäuren zu einfach erscheinen lassen. Es ist gewiß sehr einfach, eine höhere Fettsäure mit irgendeinem Alkohol zu verestern. Weniger einfach ist aber die Herstellung eines brauchbaren Speisefettes.

Ich zeige Ihnen einige Raffinationsanlagen, wie wir sie im Laboratorium für Speisefett verwenden. Es ist für uns kein Problem mehr, einwandfreies Speisefett aus synthetischer Fettsäure herzustellen.

(Es werden den Zuhörern mehrere Platten mit synthetischen Speisefettproben auf Knäckebrot herumgereicht.)

Unsere Produkte sind dem Reichsgesundheitsamt zur Prüfung vorgelegt worden. Das Resultat der Untersuchungen ist so zufriedenstellend, daß es uns zur Aufgabe gemacht ist, Speisefett im fabrikationsmäßigen Maßstab herzustellen.

Diskussionsbemerkungen:

Keunecke (Ludwigshafen a. Rh.): Herr Imhausen ist zu Beginn seines Vortrages auf die historische Entwicklung des Verfahrens eingegangen.

Ich möchte bemerken, daß die Herren der I. G. bezüglich des Oxydationsvorganges eine von Herrn Imhausen abweichende Meinung hierüber haben. Ich verweise hierzu auf die Vorträge von Dr. Wietzel, Oppau.

Es wurde vorhin über den bei der Oxydation angewandten Katalysator gesprochen.

Ich möchte bemerken, daß wir den heute benutzten Katalysator und die besonderen Arbeitsbedingungen schon etwa im Jahre 1932 aufgefunden und im Jahre 1934 zum Patent angemeldet haben und auch Patente erhalten haben.

Lange (Erlangen): Bei Netzmitteln, Seifen usw. wird oft u. a. die Oberflächenspannung σ der betr. wässerigen Lösung zur quantitativen Kennzeichnung verwendet. Tatsächlich ist aber eher noch die an der Phasengrenze fest—wässerige Lösung wirksame Netzarbeit β (siehe z. B. Hohn und Lange, Physik. Z. **36**, 603, 1935) für die Benetzungsfähigkeit maßgebend, β hängt zwar mit σ zusammen, beide sind aber nicht gleich. Daß σ nicht ausreicht, geht übrigens aus der bisweilen als Kennzeichen angewandten Geschwindigkeit hervor, mit der etwa ein Wollstückchen in der betr. Seifenlösung untersinkt. Diese ist annähernd proportional β (nicht σ). Warum verwendet man nicht die meßbare Netzarbeit β selbst, natürlich neben anderen spezifischen Seifeneigenschaften, als Kennzeichnen?

Stadlinger (Köthen): Fragt nach der prozentualen Zusammensetzung des Fettansatzes, der zur Herstellung der vorgelegten „Kowa-Seife" gedient hat, insbesondere, ob neben synthetischer Fettsäure auch noch natürliche Fettsäure, z. B. solche aus Knochenfett, Palmkernöl usw. verwendet worden ist.

Koenig (Karlsruhe): Eine kurze Bemerkung: Kürzlich hörte ich einen Werbevortrag von Prof. Dr. Orthner, Frankfurt, über die neuen Waschmittel der I. G. Farben, nach welchem diese berufen sein sollen, die Seifen ganz zu verdrängen, so daß die Fettsäuren bzw. die Fette restlos der Ernährung vorbehalten bleiben können.

Flammer (Heilbronn): Die neueren synthetischen Netzmittel (Igepone, Fettalkoholsulfonate) können als Waschmittel die Seifen nicht verdrängen. Ihre Lösungen besitzen eine geringere Fähigkeit zur Aggregationsbildung und demgemäß eine höhere Dispersität, was sich nachteilig auf die Waschkraft auswirkt.

Imhausen (Witten); Antwort auf Keunecke: Auf die Ausführungen von Herrn Dr. Keunecke kann ich hier nicht näher eingehen, da ich mit der I. G. eine Verfahrensgemeinschaft habe. Ich stelle aber nochmals eindeutig fest, daß wir den Katalysator und das Oxydationsverfahren vollständig selbständig und unabhängig gefunden haben, und daß insbesondere die von Herrn Dr. Keunecke erwähnte Patentanmeldung uns bei Abschluß der Verfahrensgemeinschaft nicht bekannt sein konnte, da sie noch nicht ausgelegt war.

Antwort auf Lange: Die Messung der Oberflächenspannung genügt für unsere Betriebszwecke vollkommen, da die erhaltenen Werte nur als Vergleichszahlen gewertet werden.

Antwort auf Koenig: Ich bin nicht der Ansicht, daß die neueren sogenannten synthetischen Waschmittel die Seifen verdrängen werden, da keines die universellen Eigenschaften der Seifen besitzt. Unter anderem haben die Seifen den Vorteil, geringe Kalkseifenmengen im Gewebe zu hinterlassen, die für die Eigenschaften des Gewebes wie Griffigkeit, Elastizität usw. von großer Bedeutung sind.

Ostwald (Leipzig): Zur Geschichte des Imhausen-Verfahrens stelle ich mich gerne als Zeuge zur Verfügung, da ich den Vorzug habe, seine Entwicklung von den ersten Anfängen an näher beobachtet zu haben.

Kolloidchemie im Dienste der Stärkeforschung.

Von M. Samec. (Eingegangen am 4. Oktober 1938)

Leonardpreisträger des Jahres 1938.

Die organische Chemie hat mit dem Wirken Emil Fischers einen ihrer Höhepunkte erreicht. Es ist der wissenschaftlichen Welt klar geworden, daß nun eine Fragestellung spezieller Art notwendig geworden ist, welche der organischen Experimentierkunst Wege zu neuer fruchtbarer Arbeit weisen sollte.

Ich werde hier an drei Beispielen aus der Stärkeforschung zeigen, in welcher Weise die Kolloidchemie mit ihrer eigenen Art und Arbeitstechnik Phänomene erfaßt hat, welche schließlich durch früher nicht vermutete Besonderheiten im organischen Aufbau der Stärke Erklärung finden sollten.

Man war in der klassischen Zeit der organischen Chemie gewöhnt, die Stubstanzen — auch die biologisch wichtigen Naturstoffe —, eventuell unter Anwendung sehr drastischer Mittel, zu reinigen, häufig hat man aber dabei erlebt, daß während dieser Reinigungs-Manipulation besonders charakteristische Eigenschaften verloren gegangen sind.

1. Der Phosphorsäure-Paarling.

Es war die Kolloidchemie, welche uns gelehrt hat, daß minimalen, ja mit den gewöhnlichen analytischen Methoden fast nicht faßbaren Mengen von Elementengruppen, welche sich an der Grenzfläche zwischen den Kolloidteilchen und dem sie umgebenden Medium befinden, grundlegende Bedeutung zukommt.

So war es auch mit dem Phosphor und Stickstoff in der Stärke. Eine der phosphorreichsten Stärken ist die Kartoffelstärke; sie enthält etwa 0,07 g P in 100 g oder 1 Grammatom P in 40 kg Substanz. Man wird die Skepsis verstehen, mit welcher man vor 25 Jahren meine Hypothese aufgenommen hat, daß dieser „praktisch vernachlässigbare" Phosphor als eine Organophosphorsäure vorliegt und eine Reihe wichtiger Merkmale der Stärkekleister und Stärkelösungen bestimmt.

Den Werdegang dieser heute allgemein angenommenen Erkenntnis sollen folgende Sätze beleuchten, welche sich zunächst auf Kartoffelstärke beziehen.

Stärkelösungen büßen beim Erhitzen unter Druck einen großen Teil ihrer inneren Reibung ein; gleichzeitig steigt die elektrische Leitfähigkeit der Lösung, es sinkt die in gleichen Zeiten elektrisch überführbare Stärkemenge und die Fällbarkeit durch Alkohol (Fig. 1). Analytisch findet man, daß mit zunehmender Kochdauer der Anteil der abdialysierbaren Phosphorsäure steigt, der Gehalt an nicht entfernbarem Phosphor sinkt.

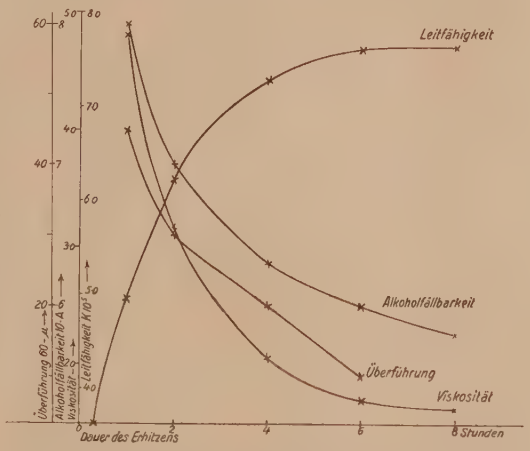


Fig. 1. Viskosität, Leitfähigkeit, Alkoholfällbarkeit und elektrische Überführung beim „Lösen" der Stärke.

Die elektrische Aufladung, welche die Stärke durch die Koppelung mit Phosphorsäure erhält, ermöglicht eine Fraktionierung im elektrischen Feld. Man kann aus Stärkelösungen phosphorfreie und phosphorhaltige Fraktionen abtrennen.

Die phosphorhaltige Stärkefraktion ist eine kolloide Säure, welche mit Basen und Salzen reagiert. Ihre Titrationskurve zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Titrationskurve der ortho-Phosphorsäure (Fig. 2). Ein Wechsel des an die Phosphorsäure gebundenen Metalls verändert nach Tryller die Eigenschaften des Stärkemehles wie Geschmack, Sedimentationsfähigkeit u. a.

Wie bemerkt, wird beim Druckkochen der Stärke die Phosphorsäure ohne merklichen Abbau des Polysaccharids in dialysable Form gebracht. Das gleiche erreicht man durch Wirkung von Enzymen. Waldschmidt-Leitz und Mayer haben eine amylasenfreie Amylophosphatase isoliert, bei deren Wirkung die Viskosität in dem Maße sinkt, in welchem Phosphorsäure abgespalten wird.

Viele Eigenschaften, welche die Stärke bei der Abspaltung der Phosphorsäure verloren hat,

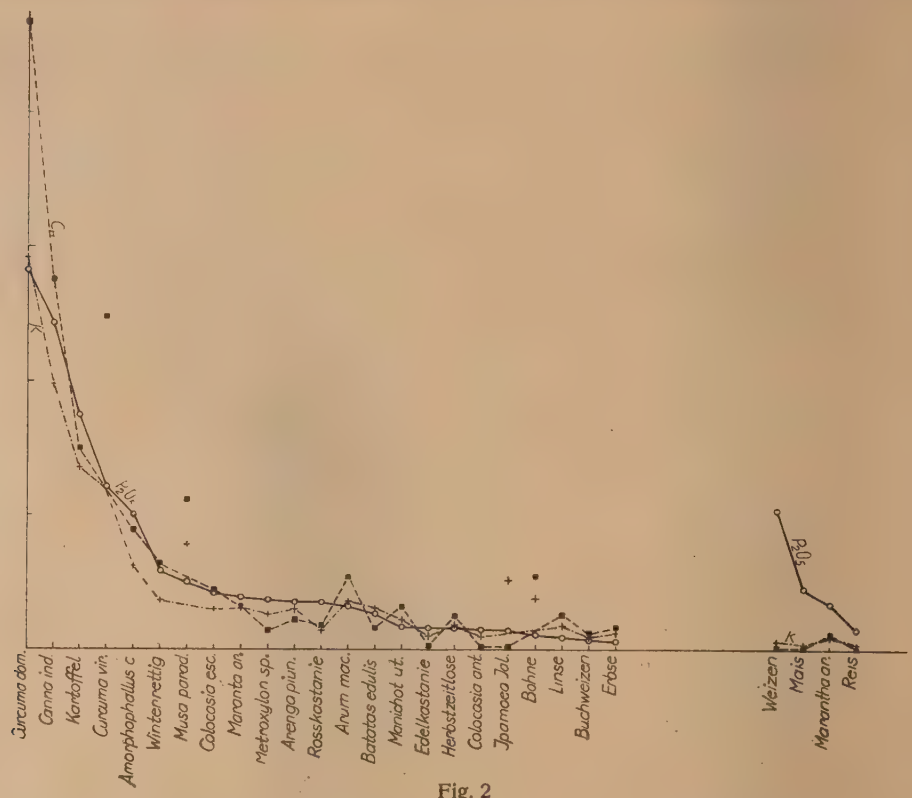


Fig. 2

kehren wieder, wenn man das Polysaccharid phosphoryliert. Führt man durch die Esterifizierung mehr Phosphorsäure ein als in der nativen Stärke enthalten ist, steigert man gewisse, typische Merkmale — wie das Verdickungsvermögen, Kleisterbildung, Säureeigenschaften u. a. außerordentlich.

Es gelingt aber durch Säurewirkung oder enzymatisch das Stärkemolekül unter teilweiser Erhaltung der gebundenen Phosphorsäure zu zertrümmern. Man erhält so phosphorreiche Bruchstücke, wie sie in Tabelle I zusammengestellt sind.

Northrop und Nelson isolierten sogar eine Kohlehydratphosphorsäure mit 5,1—6,3 Proz. P_2O_5 in welcher 1 P auf 2,5 Moleküle $C_6H_{10}O_5$ kommt. Die volle Bestätigung hat unsere Theorie durch die Arbeit von Posternak erfahren. Er gewann aus der Stärke eine Hexosephosphorsäure und aus ihr den bekannten Robison-Ester, das ist Glukose-6-phosphorsäure. Hiermit ist auch die Bindungsart der Phosphorsäure eindeutig festgestellt.

Der phosphorhaltige elektrodialytisch fällbare Anteil der Stärkelösungen — das Amylopektin — charakterisiert ziemlich deutlich die verschiedenen Stärkearten. Wir unterschieden Stärken vom Kartoffeltypus und Stärken vom Weizentypus. Beim Kartoffeltypus ist das Amylopektin klar farblos, durchsichtig, gelatinös, stark zügig, beim Weizentypus undurchsichtig, milchig weiß, dünn pastös, jedoch nicht zügig.

Tabelle I.

Art des untersuchten Produktes	P_2O_5-Gehalt in Proz. b. d. Hydrolyse mit	
	Maltin	Taka
Amylodextrin Gelanteil . . .	0,173	0,191
Erythrodextrin Gelanteil . .	0,492	0,408
Achrodextrin Gelanteil . . .	0,639	1,021

	P_2O_5-Gehalt in Proz.
Amylophosphorsäure aus dem Ultrafiltrat nach dem Entfernen der freien Phosphorsäure	0,12—0,14
Das Bleisalz hieraus	0,20
Die aus dem Salz abgeschiedene Säure	0,30
Die elektroosmotisch angereich. Säure	1,25
Ihr gereinigtes Bleisalz	2,45

Die Stärken des Kartoffeltypus zeigen eine ähnliche enge Beziehung zwischen dem P-Gehalt und den elektrochemischen Merkmalen — Leitfähigkeit, Wasserstoffionenkonzentration, Neutralisationsvermögen wie die Kartoffelstärke (Fig. 3). Hierher gehören im allgemeinen Stärkearten, welche in wasserreichen Speichelorganen abgelagert werden. Auch aus einigen von ihnen hat Posternak Hexosephosphorsäuren und den Robison-Ester isoliert. Interessanterweise führt das Röntgenspektrum zu der gleichen Klassifikation der Stärken wie die Merkmale der Amylopektine.

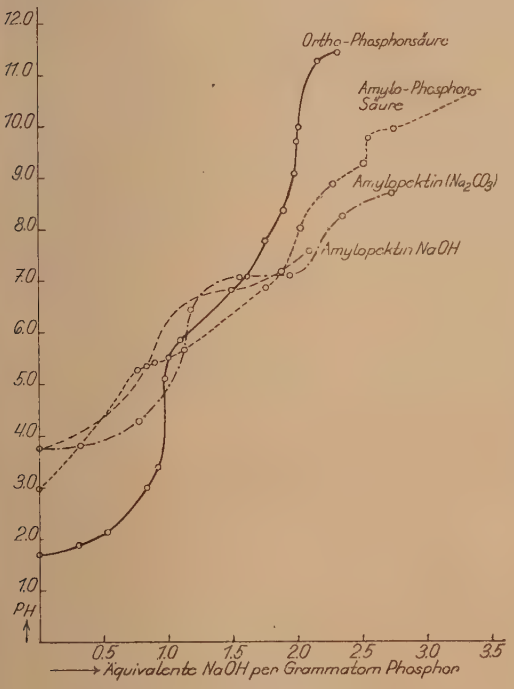


Fig. 3

2. Der Phosphor-Stickstoff-Paarling.

Die Weizenstärke und ihre Verwandten gehorchen den bisher angeführten Regeln über die Symbasie von Phosphorgehalt, kolloidchemischen und elektrochemischen Eigenschaften nicht. Trotz eines relativ hohen Phosphorgehaltes besitzen sie keine Säure-Natur und die Lösungen leiten den elektrischen Strom sehr schlecht.

Die Entwicklung einer befriedigenden Theorie der Weizenstärke ist über folgende Feststellungen gegangen. Die Phosphorsäure ist in der Weizenstärke nicht in Form unlöslicher Phosphate mechanisch eingelagert, sie ist auch nicht in Form unlöslicher Siliko-Phosphate anwesend.

Der Unterschied zwischen der Kartoffel- und der Weizenstärke besteht nicht darin, daß in der ersteren die Phosphorsäure etwa mit einem, in der letzteren mit mehreren Hydroxylgruppen verestert ist. Auch die Hypothese, daß das Groß der Phosphorsäure in der Weizenstärke im Sinne Malfitano's in Komplexen höherer Ordnung dissimuliert wäre, hat der experimentellen Prüfung nicht standgehalten.

Zwischen der organischen Grundsubstanz der Kartoffel- und der Weizenstärke bestehen keine solchen Unterschiede, daß sie die festgestellten Differenzen der Eigenschaften decken könnten.

Die Lösung des Problems fanden wir in der Feststellung, daß der Phosphor der Weizenstärke zu dem ebenfalls in kleinen Mengen vorhandenen Stickstoff in einer Beziehung steht.

Das meist beobachtete atomare Verhältnis P:N = 1:2 ändert sich bei den gewöhnlichen Reinigungsoperationen und auch beim Waschen mit verdünnten Säuren nicht.

Wohl aber entfernen verdünnte Laugen, sowie Pepsin-Salzsäure einen Teil des Stickstoffes; interessanterweise wird hierbei das Weizen-Amylopektin kartoffelähnlich.

Andere Agenzien wieder greifen die Phosphorsäure an; namentlich kann man sie auch aus der Weizenstärke enzymatisch abspalten. Waldschmid-Leitz und K. Meyer beobachteten hierbei keine Änderung des Reduktionsvermögens, wohl aber eine Vermehrung freier Aminogruppen.

In der Weizenstärke ist der Phosphor also in Form einer Phosphor-Stickstoff-Verbindung anwesend.

Wieder war es Posternak, der unsere Theorie bestätigte und organisch-chemisch präzisierte. Posternak hat aus der Weizenstärke und aus den ihr verwandten Stärken α und β Glyzerinphosphorsäure isoliert und so den Nachweis gebracht, daß wenigstens ein Teil der Phosphorsäure in Form von Phosphatiden anwesend ist.

Hiermit in guter Harmonie steht Taylor's Nachweis gebundener Fettsäuren in den Grammineenstärken, welche ebenfalls als Bestandteile von Phosphatiden bekannt sind.

3. Amylo- und Erythrosubstanzen.

Einzelne Forscher haben aus den Stärkekörnern neben der normalen, mit Jod sich blaufärbenden Stärkesubstanz ein Produkt mit violetter bis roter Jodfarbe dargestellt. Man war der Ansicht, daß es sich um ein in kleiner Menge anwesendes Abbauprodukt der eigentlichen Stärke-

substanz handelt. Auch wir sind auf solche Produkte gestoßen.

Zur systematischen Erforschung haben wir unter strengem Einhalten einer neutralen Reaktion durch abwechselndes Druckkochen und Elektrodekantieren die ganze Stärkesubstanz auf eine Reihe von Solen verteilt, welche wir fortlaufend numerierten. Das ersterhaltene Sol wurde mit I bezeichnet. Die Substanzen der einzelnen Sole sind vor allem durch ihre Jodfarbe unterschieden. In verdünnter Lösung lieferte das Sol I bei Betrachtung in einem Kolorimeter mit wenig Jod eine reinblaue Jodfarbe, welche bei Jodüberschuß in Grün, also die Mischfarbe von Blau und Gelb übergeht. Die höchsten Sole (IV—VII) geben mit wenig Jod eine violettrote Jodfarbe, welche bei Jodüberschuß in Rot übergeht. Wir nannten bis auf weiteres die erste Substanz „Amylo"-Amylosen, die letztere Erythroamylosen. Zwischen ihnen beiden fanden wir merkwürdige Unterschiede, welche, wie die folgenden Sätze zeigen, ebenfalls in der organischen Konstitution begründet sind.

Während die anfänglichen Sole phosphorfrei sind, findet sich in den Endsolen noch eine kleine Menge Phosphor vor ($P<0{,}009$ Proz.); dieser Phosphor ist jedoch elektrochemisch nicht aktiv und ist wohl ähnlich wie in der Weizenstärke durch die Kombination mit einer stickstoffhaltigen Substanz maskiert. Er kommt für die Jodfarbe nicht in Betracht.

Der Dispersitätsgrad, welchen wir osmometrisch und diffusiometrisch verfolgt haben und welcher für die Amyloamylosen von O. Lamm mit der Ultrazentrifuge kontrolliert worden ist, ist in weiten Grenzen für die Jodfarbe ohne Belang. Wir kennen Amyloamylosen des mittleren Molatgewichtes 10—150 000 und Erythrosubstanzen der mittleren Molatgröße $M = 5$—230 000. Gegen Erwartung ist aber die relative Reibung der Amyloamylosen wesentlich höher als die der Erythroamylosen.

Die Amyloamylosen stehen ferner mit folgenden Eigenschaften im qualitativen und quantitativen Gegensatz zu den Erythroamylosen. Sie zeigen eine große Assoziationstendenz, sind merklich hydratisiert, koagulieren beim Altern oder Gefrieren, lassen sich leicht durch Alkohol, Azeton, Tannin und andere Fällungsmittel fällen; sie gehen einmal eingetrocknet nur äußerst schwer in Lösung, adsorbieren reichlich Jod und werden selbst von Zellulose quantitativ aufgenommen. Sie sind ein gutes Schutzkolloid für Formolgold und schützen auch Wasserstoffsuperoxyd vor Zersetzung.

Die Amyloamylosen verleihen Papier oder Baumwolle eine große Reißfestigkeit; durch passende Kombination mit Alkali und Alkohol werden sie spinnbar.

Die Erklärung für alle diese Unterschiede sehen wir in einer verschiedenen Betätigung der übermolekularen Anziehungskräfte (Molkohäsion).

Da hierfür sauerstoffhaltige Gruppen (OH, C—O—C) maßgebend sind, müssen diese in den beiden Stärkekomponenten räumlich verschieden gelagert sein. An den Amyloamylosen können sich diese Gruppen nach außen frei betätigen, in den Erythroamylosen nehmen wir sie intramolekular oder intramizellar teilweise abgedeckt an.

Enzymatische Reaktionen stehen mit diesem Bild in bester Übereinstimmung. Die Amyloamylosen werden durch α- sowie β-Amylasen völlig verzuckert, bei den Erythrosubstanzen kommt es um so rascher zu Reaktionsstimmungen, je mehr der Erythrotypus ausgeprägt ist (Fig. 4).

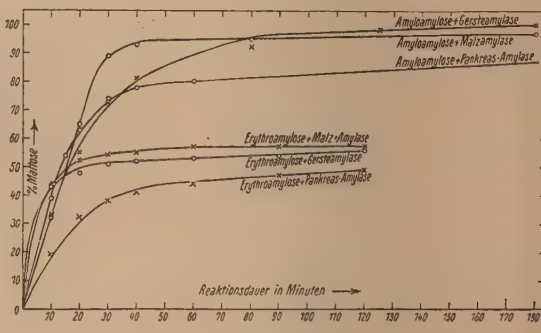


Fig. 4

Die vielfach beschriebenen Restkörper stammen von der Erythrokomponente. Während ferner die Kinetik der Säurehydrolyse bisher keine Unterschiede zwischen den Amylo- und Erythrokörpern gezeigt hat, ist die Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd verschieden. Die Erythrosubstanzen, welche H_2O_2 weniger schützen als die Amylosubstanzen, werden durch dieses Reagens rascher verändert. Zählt man jedoch die Zeit für die Reaktion der Amyloamylosen von dem Moment an, wo sie das Erythrostadium erreicht haben, ergibt sich für beide Stärkesubstanzen ein praktisch identischer Reaktionsverlauf.

Die Entscheidung über die strukturelle Ursache der verschiedenen Lagerung der sauerstoffhaltigen Gruppen ist noch nicht gefallen. In den Forschungszentren Freudenberg, Haworth, Heß und Staudinger versucht man das Problem durch die Annahme einer verschiedenen Knäuelung, teilweiser Verästelung, teilweiser Ring-

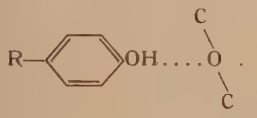
schlüsse oder besonderer nur einzelne Teile der Makromoleküle abdeckenden Assoziation zu lösen. Welches die Lösung auch sein wird — die Kolloidchemie hat auch hier eine Frage gestellt, ohne deren Beantwortung jedes organische Strukturbild unvollkommen bleiben würde.

Unterschiede in der Bindungsfähigkeit der Serumglobuline normaler und immunisierter Menschen und Tiere mit Polysacchariden.

*Von St. J. von Przyłęcki.**) (Eingegangen am 12. Oktober 1938)

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der J. Pilsudski-Universität in Warschau.)

Seit etwa 8 Jahren ist bekannt, daß eine ganze Anzahl von Proteinarten mit Polyosen (Polysacchariden) Verbindungen eingehen (1). Zu diesen Proteinen gehören auch die Euglobuline und Pseudoglobuline, die aus Serum verschiedener Tiere durch Ausfällung mit $(NH_4)_2SO_4$ erhalten werden (2). Versuche mit reinen Aminosäuren und verschiedenen Proteinen haben gezeigt, daß bei dieser Bindung entweder dissoziierte NH_3^+-Gruppen oder Tyrosinreste, und zwar die OH-Gruppen, beteiligt sind. Im zweiten Fall entstehen koordinationsartige Symplexe vom Typus



Der Vergleich der Bindungsfähigkeit von Euglobulinen verschiedener Tierspezies — und zwar von Menschen, Pferden, Rindern und Gänsen — mit Amylose zeigte, daß die Affinität zu dieser Polyose verschieden ist (3). Gleichzeitig wurde nachgewiesen, daß die Bindungsfähigkeit stark von der Bereitungsart des Proteins und der Amylose abhängig ist.

Assenheim hat in unserem Institut eine Methode ausgearbeitet, die entsprechende Vergleichsversuche auszuführen erlaubt. Im folgenden ist sie nach diesem Autor wiedergegeben (3):

Stärke.

15 g Stärke (Merck) wurden in 100 ccm kalten Wassers suspendiert und zu 400 ccm H_2O (95°C) langsam zugegeben. Nach dem Abkühlen auf 40° wurde die Lösung im Pauli-Apparat 24 Stunden elektrodialysiert.

Die klare obere Lösung wurde abpipettiert. Jede Amyloseportion wurde vor dem Versuche zentrifugiert (3000 Touren 20′). Jede Amyloselösung wurde nur während maximal 2 Tagen gebraucht.

Wasserunlösliches Euglobulin.

Menschen- oder Tierblut bzw. das Transsudat aus der Bauchhöhle (ca. 50 ccm oder mehr) wurde (5′) in einer Flasche mit Glasperlen geschüttelt, defibriniert und zentrifugiert. Das Serum wurde abpipettiert und die Fibrinoglobuline mit $(NH_4)_2SO_4$ bei 24 Proz. Sättigung ausgefällt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung abzentrifugiert und nun die Globuline bei 50 Proz. $(NH_4)_2SO_4$-Sättigung ausgefällt. Die Globuline wurden nach 24 Stunden abfiltriert, in wenig H_2O aufgelöst und aufs neue mit Ammoniumsulfat bei 33 Proz. Sättigung ausgefällt. Nach zwei- oder viermaligem Ausfällen wurde die Globulinlösung dialysiert und der Niederschlag abgetrennt, gewaschen und bei 30° im Vakuum getrocknet.

Bindung von Polyose mit Protein.

In ein Zentrifugenglas von 15 ccm Inhalt wurden 5 ccm frisch bereiteter Amyloselösung und 0,1 g Euglobulin gegeben. Durch Zusatz von 2 ccm 0,1 m NaOH wurden die Proteine aufgelöst. Die Lösung war klar, schwach opalisierend. Nach 5′ wurde 0,1 n H_2SO_4 bis zum p_H 5,4—5,5 zugesetzt. Das System wurde 3 Minuten schwach geschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen. Die Systeme wurden 20′ oder 40′ zentrifugiert (3000 Touren), die Amylose-Kontrolle wurde gleichzeitig in derselben Weise behandelt. Nach dem Zentrifugieren wurden die Gläser 4′ im Wasserbad gehalten und nochmals 20′ zentrifugiert. Die Lösung wurde abgetrennt, mit HCl auf p_H 2,0 gebracht und 3 Stunden im Wasserbad bei 100° hydrolysiert. Der entstandene Zucker wurde nach Bertrand bestimmt.

Die Bestimmung des Zuckers in der Kontrolllösung der Amylose erlaubte, die Menge der gebundenen Polyose zu bestimmen.

Die Zusammensetzung des von v. Przyłęcki Amyloso-Euglobulin genannten Symplexes kann in verschiedener Weise ausgedrückt werden. Leider ist die Teilchengröße der Amylose unbekannt; deswegen können die molaren Verhältnisse der Komponenten $A_m P_n$ nicht berechnet

*) Bearbeitet von H. Kauffmann (Leipzig).

werden. Man kann das Verhältnis der Komponenten in Prozenten der Amylose im Symplex angeben, oder auch den Bindungsquotienten der Euglobuline nach der Formel

$$\frac{\text{Proteine}}{\text{Amylose}} = \text{BQ}.$$

Dieser Bindungsquotient (BQ) ist von der Konzentration und dem gegenseitigen Verhältnis der Komponenten abhängig. Bei einer gegebenen Proteinkonzentration wächst der BQ bei Erhöhung der Amylosekonzentration bis zu einem maximalen Wert. Dieser ist aber für verschiedene Konzentrationen der Proteine bei verschiedenen Amylosekonzentrationen verschieden. Das Verhältnis $\frac{\text{gebundene Amylose}}{\text{freie Amylose}}$ ist nicht konstant. Es steigt bei der Erhöhung der Konzentrationen beider Komponenten an.

Diese Erscheinung ist bei der Entstehung von Molekülverbindungen oft beobachtet worden, und zwar nicht nur bei Kolloid—Kolloid-Reaktionen. Nach der oben angegebenen Methode bekam Assenheim für verschiedene Tierspezies folgende Zahlen:

Tabelle I. Bindungsfähigkeit von Euglobulinen verschiedener Tierspezies.

Tierspezies	BQ (Mittelwerte)
Mensch Serum	0,301
Mensch Transsudat .	0,453
Pferd Serum	0,109
Rind Serum	0,157
Gans Serum	0,222

Sie beweisen, daß Euglobuline verschiedener Tiergattungen bei denselben Versuchsbedingungen verschiedene Mengen von Amylose binden. Gleichzeitig konnte dabei gezeigt werden, daß die Unterschiede zwischen den BQ verschiedener normaler Individuen derselben Tierspezies ziemlich gering sind, während beim Vergleich der Bindungsfähigkeit der Sera verschiedener Tiergattungen die bestehenden Unterschiede meist sehr groß sind und die Differenzen, die zwischen den einzelnen Individuen derselben Tierspezies existieren, weit überschreiten. So wurden z. B. zwischen 6 verschiedenen Pferden Differenzen, die 16,5 Proz. des Mittelwerts betragen, beobachtet (Tab. II), zwischen dem BQ der Euglobuline von Pferd und Rind dagegen war der Unterschied viel größer, nämlich 44 Proz. Der BQ der Euglobuline der Gans beträgt mehr als das Doppelte von dem des Pferdes.

II. Im Gegensatz zu den Tieren, die besonders aus einem gut bekannten Material ausgewählt wurden, zeigte sich, daß bei den einzelnen Menschen sehr große Schwankungen in der Bindungsfähigkeit der Amylose durch Euglobuline bestehen.

Tabelle II.

BQ Euglobuline einzelner Menschen:
0,102, 0,120, 0,127, 0,128, 0,130, 0,153, 0,180, 0,181, 0,190, 0,213, 0,271, 0,288, 0,303, 0,330, 0,445.

BQ Euglobuline einzelner Pferde:
0,091, 0,099, 0,100, 0,102, 0,106, 0,106.

Die Zahlen der Tabelle II zeigen, daß die BQ einzelner Euglobuline zwischen 0,10 und 0,44 variieren. Das zur Analyse gebrauchte Blut stammte aus Krankenhäusern. Die Abweichungen konnten auf den unterschiedlichen Gesundheitszustand der einzelnen Menschen zurückzuführen sein. Außerdem ist bei den Menschen gleichzeitig meistenteils durch verschiedene Infektionskrankheiten oder Impfungen der Gehalt an Blutproteinen verändert.

Diese letzte Annahme, daß nämlich die Unterschiede in den BQ der Euglobuline verschiedener Menschen durch Impfungen hervorgerufen sein könnten, konnte durch eine große Anzahl von Versuchen bestätigt werden. Um den Einfluß der Immunisierung auf die Bindungsfähigkeit der Euglobuline an Amylose zu untersuchen, wurden Versuche mit normalen und immunisierten Pferden aus dem hygienischen Staatsinstitut mit Dr. Celarek und Dr. Assenheim durchgeführt. Es ließ sich nachweisen, daß je 100 mg Euglobulin immunisierter Tiere sich in Abhängigkeit von der Immunisierungsart durchaus verschieden verhalten. In vielen Fällen bleibt der Bindungsquotient unverändert, so z. B. bei Scarlatin (Scharlach); in anderen Fällen ist eine mehr oder weniger starke Steigerung der Bindung beobachtet worden (Tab. III).

Tabelle III.

Serum aus Pferden	BQ	Mittelwert	Steigerung d. BQ im Vergleich m. normalen Sera in Proz.
Normale Sera	0,090—0,108	0,099	—
Scarlatine . .	0,108	—	9
Enteritis . .	0,099—0,101	0,100	1
Diphtherie .	0,146—0,153	0,150	**51**
Meningokokkus	0,097—0,115	0,106	7
Streptokokkus	0,133—0,258	0,196	**98**
Botulismus .	0,151	—	52?
Brandbazillus	0,116	—	17
Tetanus. . .	0,158—0,244	0,194	**97**

Bei Streptokokken- und Tetanusantisera, besonders bei den letzteren, zeigte sich eine große Steigerung der Bindungsfähigkeit für Amylose, die mehr als 100 Proz. der normalen Bindungsfähigkeit beträgt. Die Euglobuline der Tiere, welche schlechte Immunsera geben oder die Immunisierung schlecht vertragen, zeigen eine viel geringere Steigerung der Bindungsfähigkeit.

Die mit immunisierten Tieren festgestellten Tatsachen zwingen zu der Annahme, daß auch die Unterschiede im Verhalten verschiedener Menschen von dem jeweiligen Immunitätszustand stammen können. Versuche, die mit Sera von Müttern und den Sera aus Nabelschnüren ausgeführt wurden, bestätigten diese Annahme. Dr. Warm zeigte an einem Material von 24 Müttern und Säuglingen, daß die Bindungsfähigkeit der Euglobuline aus Nabelschnüren viel geringer ist als die der Euglobuline aus Muttersera (Tab. IV).

Tabelle IV.

Name der Patientin	BQ der Euglobuline		Verhältnis N:M
	Nabelschnüre	Mütterserum	
M.	0,058	0,153	1:2,64
A.	0,182	0,288	1:1,6
C.	0,086	0,127	1:1,5
M.	0,119	0,190	1:1,6
L.	0,089	0,102	1:1,15
H.	0,070	0,213	1:3,04
Mittelwert	0,1007	0,180	**1:1,8**
Mittelwert aus sechs and. Untersuchgn..	0,123	0,217	**1:1,77**
Minimale BQ . . .	0,058	0,102	—
Maximale BQ, die bei 24 Fällen beobachtet wurden . .	0,201	0,445	—

Auch die Euglobuline aus Nabelschnüren verschiedener Kinder variieren in ihrer Bindungsfähigkeit mit Amylose viel weniger als die der Mütter. Der hohe Bindungsquotient einer großen Anzahl von Euglobulinen der Menschen und die starken Differenzen zwischen einzelnen Menschen im Vergleich mit anderen Säugetieren sind somit wenigstens teilweise auf vorangegangene Infektionserkrankungen und auf Impfungen zurückzuführen.

Die erhaltenen Resultate machen den Eindruck, daß die BQ der Euglobuline innerhalb einzelner Säugetierspezies — inklusive Mensch — nicht sehr voneinander abweichen. Die großen Unterschiede, die beobachtet wurden, beweisen aber, daß die Säugetiere fähig sind, Euglobuline von verschiedenem BQ zu bilden. Diese Beobachtung zwang uns, eine viel größere Anzahl von sorgfältig ausgewählten Tieren, zwecks der Ermittelung des normalen Spezies-BQ. zu untersuchen. Diese Versuche werden weiter fortgeführt.

III. Die Tatsache, daß bei bestimmten Impfungen der BQ steigt, kann auf verschiedene Weise erklärt werden: Entweder wird die Bindungsfähigkeit der ganzen Euglobulinfraktion erhöht, oder es entstehen neue Fraktionen von Euglobulinen bzw. nur ein Teil der existierenden Euglobuline wird so geändert, daß sein BQ erhöht wird.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß beim normalen Tier nicht alle Euglobulinteilchen (Molgew. 150000) mit Amylose Symplexe bilden. Wenn wir für die Amylose ein Molekulargewicht von ca. 50000 annehmen, dann müßte das Symplex A_1E_1 mindestens 25 Proz. Amylose enthalten. Für normale Pferde müßte beim Verhältnis A_1E_1 und dem BQ = 0,1 die Teilchengröße der Amylose 15000 sein, was sicher zu gering ist.

Es schien so, als ob besondere Euglobulinfraktionen größere Affinität zur Amylose als andere hätten. Diese Annahme wurde vollständig durch die Untersuchungen von Mystkowski, Kocięcki und Assenheim bestätigt. In einer großen Anzahl von Arbeiten wurde schon vorher nachgewiesen, daß die sogenannten Euglobuline sich aus verschiedenen Fraktionen zusammensetzen.

Mystkowski konnte zeigen, daß man durch verschieden lange Dialyse, Ansäuern mit H_2SO_4 und Ausfällen mit $(NH_4)_2SO_4$ fünf Globulinfraktionen erhalten kann. Diese Fraktionen haben verschiedene Affinität zur Amylose, sowohl bei normalen als auch bei immunisierten Individuen. Durch Impfung werden die BQ der einzelnen Fraktionen in verschiedenem Grade geändert (Tab. V).

Tabelle V. BQ der drei Euglobulinfraktionen B_1, B_2 und B_3.

	B_1	B_2	B_3
Normale Sera . .	0,06	0,22	0,047
Antidiphtherie . .	0,220	0,47	0,189
Steigerung der BQ in Vergleich mit Normalserum	236	113	304

Pferdesera wurden 2—4 Tage gegen H_2O dialysiert — der Niederschlag = B_1. Durch Ansäuern mit H_2SO_4 bis ca. p_H 4,0 entstand ein neuer Niederschlag = B_2. Durch dreitägiges Elektrodialysieren entstand ein neuer Niederschlag = B_3.

Kocięcki beobachtete, daß die wasserlösliche Euglobulinfraktion viel geringere Affinität zur Amylose besitzt als die unlösliche.

Es wurde nun (durch v. Przyłęcki und Assenheim) versucht, Niederschläge von Amylose-Euglobulinen nach verschiedenem spezifischem Gewicht und Aussehen zu trennen. Dazu wurden die Systeme Amylose und Euglobulin bei verschiedenem p_H verschieden lange in paraffinierten Zellophanhülsen zentrifugiert, dann wurde der Inhalt bei —15° ausgefroren, aus den Zentrifugengläsern entfernt und schließlich mit Rasiermessern in Teile getrennt.

In den einzelnen Niederschlagsschichten wurde das Verhältnis Amylose : Protein nach gutem Auswaschen bestimmt. Die obere, sehr leichte Schicht des Niederschlags ist sehr reich an Amylosesymplexen.

Hier sei darauf aufmerksam gemacht, daß die Fraktionen, welche große Affinität zur Amylose besitzen, zum normalen Serum zugesetzt, schon in ziemlich geringen Mengen eine große Steigerung im BQ hervorrufen können.

Ein ganz willkürliches Beispiel möge als Beweis dienen. Nehmen wir an, daß beim Pferd nur ein Teil des Euglobulins an Amylose gebunden in der Form vom Symplex A_1E_1 vorliegt; der globale BQ für die Euglobuline ist 0,1. Durch Tetanus kann der BQ auf 0,2 gesteigert werden. Es genügt dazu, daß der Symplex A_3E_1 entsteht, in dem nur 10 Proz. der anwesenden Euglobuline in dieser Weise mit Amylose verbunden sind.

Aus dem Euglobulin eines Menschen konnten wir mit Assenheim zwei Niederschlagsarten erhalten.

In der oberen Schicht, die ein niedriges spezifisches Gewicht hatte und einem Gel ähnlich war, fanden wir 14,9 mg Euglobulin und 19 mg Amylose. Der BQ war = 1,34, und die Amylose bildet ca. 60 Proz. des Symplexes. In der unteren Schicht des Niederschlags wurden 82,5 mg Euglobulin und 12,3 mg Amylose gefunden, der BQ war = 0,15. Die obere Schicht enthält ca. 15 Proz. der Gesamteuglobuline. Insgesamt betrug im Niederschlag die Ausbeute an Euglobulin 97,4 mg und an Amylose 31,3 mg. Sein BQ ist 0,32.

Es hat den Anschein, was die bis jetzt in unserem Institut durchgeführten Untersuchungen anlangt, als ob durch bestimmte Immunisierungen neue bzw. modifizierte Euglobulinfraktionen entstehen, die sehr große Affinität zur Amylose besitzen. Ob diese Fraktionen den Antikörpern irgendwie ähnlich sind, bleibt noch ungeklärt. Die erhaltenen Resultate beweisen jedenfalls, daß durch Immunisierung im Serum nicht nur serologisch nachweisbare Antikörper, sondern auch in den Euglobulinen Fraktionen entstehen, deren Affinität zur Amylose, einer unspezifischen Polyose, sehr groß ist.

IV. Weitere Untersuchungen wurden ausgeführt, um den BQ verschiedener Serumproteine mit Amylose und den Einfluß der Ausfällungsart des Proteins zu bestimmen. v. Przyłęcki und Assenheim sowie Mystkowski und Kocięcki konnten nachweisen, daß die Pseudoglobuline viel weniger Amylose binden als die Euglobuline (Tab. VI).

Tabelle VI. BQ der Euglobuline und Pseudoglobuline.

Polyose	Euglobuline $p_H = 3$	Euglobuline p_H = I.P.	Pseudoglobuline p_H = I.P.
Amylose	0,049	0,086	0,051
	0,058	0,101	0,062
Gummiarabikum	0,129	0,248	0,059
Dextrine	0,048	0,045	0,095
Glykogen	0,022	0,011	0,031

Gleichzeitig konnten wir nachweisen, daß das Pseudoglobulin durch Verankerung mit Lezithin sein BQ stark vergrößert. Bei p_H 3,9 steigt der BQ von 0,06 durch Lezithin auf 0,13. Bei p_H 4,9 ist die gebundene Menge von Amylose von der Anwesenheit von Lezithin unabhängig.

V. Die Bindungsfähigkeit desselben Euglobulinpräparates ist für verschiedene Polyosen sehr verschieden, und zwar hängt der BQ für die einzelnen Polyosen stark von der Anwesenheit von Elektrolyten ab. Die Tabelle VII zeigt die mit dem Gummiarabikum, Glykogen, Dextrin und Amylose erhaltenen Resultate bei konstanter Konzentration der Euglobuline und Polyose. In allen Fällen wurde Pferdeserum verwandt.

Tabelle VII. Pferdeeuglobulin.

Angewandte Polyose	NaCl-Konz. in Proz.	BQ-Unterschied mit/ohne Salz	BQ in Proz. d. Systems ohne Salze
Gummiarabik.	0	0,248	15,3
	2	0,038—0,059	
Glykogen	0	0,011	< 20
	2	0,002	
Dextrine	0	0,045	100
	2	0,045	
Amylose	0	0,096	100
	2	0,092—0,095	

Eine besonders große Bindungsfähigkeit zeigte Gummiarabikum, die stark dissozierte Polyose BQ = 0,25. Besonders gering dagegen ist der BQ des gut dissoziierten Glykogens. Die Stärke und die Amylose haben sehr ähnliche BQ. Die Werte für Dextrin sind halb so groß. Interessanterweise ist die Reihe für Pseudoglobulin eine ganz andere. Hier wird das maximale BQ nicht mit dem Gummiarabikum erhalten, sondern mit Dextrin:

Euglobulin-Reihe:
G. A:Am:D:Gl = 22,6:8,0:4,0:1.

Pseudoglobulin-Reihe:
D:G. A:Am:Gl = 3,1:1,9:1,6:1.

Die Unterschiede bei den BQ mit Pseudoglobulinen und verschiedenen Polyosen sind viel geringer als beim Euglobulin. Bei Salzanwesenheit, z. B. in 2 proz. NaCl-Lösungen, ist die Bindungsfähigkeit von Euglobulin an Gummiarabikum und Glykogen stark herabgesetzt (Tab. VII). In 2 proz. NaCl-Lösung ist die Reihenfolge der BQ ganz verändert, die größte Bindungsfähigkeit wurde für die Amylose nachgewiesen.

Am:D:G. A:Gl. = 43:23:23:1.

Der BQ der Euglobuline mit Amylose und Dextrinen bleibt durch NaCl-Zusatz unverändert.

Es macht somit den Eindruck, als ob die Bindung zwischen dem Euglobulin und Gummiarabikum sowie dem Glykogen verschiedener Art ist. Im ersten Falle werden salzartige Symplexe durch die COO^--Reste des G.A. oder die PO^--Reste des Glykogens und die basischen Gruppen der Aminosäuren gebildet. Interessanterweise ist der BQ dieser Bindungsart vom p_H in dem p_H-Bereich 3—7 fast unabhängig.

Im zweiten Falle entstehen Molekülverbindungen zwischen den Tyrosinresten OH und den Äthergruppen $^-C—O—C$. Meistens entstehen bei Salzabwesenheit Symplexe, deren Komponenten durch die beiden Bindungsarten untereinander verankert sind. Bei großem Salzüberschuß werden die salzartigen Verbindungen Polyoseproteine in die Salze: Polyose Na, Protein Cl übergeführt und die Polyose bleibt in der Lösung.

Die Amylose und Dextrin geben, wie schon oftmals durch v. Przyłęcki und seine Mitarbeiter gezeigt wurde (1), nur koordinationsartige Verbindungen mit dem Euglobulin wie auch mit anderen Eiweißkörpern.

VI. In einer letzten Serie von Untersuchungen wurde versucht, den BQ von Euglobulinen verschiedener Herkunft mit verschiedenen Polyosen zu vergleichen. Die bis jetzt erhaltenen Resultate sind in der Tabelle VIII gesammelt.

Tabelle VIII.

Euglobuline	Gummi-arabikum	BQ Glykogen	Amylose
Transsudat . .	0,230	0	0,44
Menschenserum	0,265	0,028	0,40
Rinderserum .	0,200	0,008—0,011	0,15
Pferdeserum .	0,193	0,011—0,02	0,096
Gänseserum .	0,22	—	0,22

Aus den bis jetzt erhaltenen Zahlen können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Das größtenteils salzartig gebundene Gummiarabikum wird fast in derselben Menge mit verschiedenen Euglobulinen gebunden.

2. Die Unterschiede, die zwischen der Glykogenbindung verschiedener Euglobuline beobachtet wurden, sind nicht sehr groß (0—0,026). Die geringe Bindungsfähigkeit von Glykogen erlaubt nicht weitergehende Schlüsse zu ziehen.

3. Für Amylose, die rein koordinationsartige Molekülverbindungen mit den Euglobulinen bildet, wurden große Unterschiede sowohl zwischen Euglobulinen einzelner Tierspezies als auch zwischen normalen und immunisierten Individuen derselben Tiergattung nachgewiesen. Die Untersuchungen werden weiter fortgesetzt.

Literatur.

1. Zusammenfassender Bericht St. J. v. Przyłęcki, Kolloid-Z. **79**, 129 (1937), und **83**, 52 (1938).
2. St. J. v. Przyłęcki, H. Andrzejewski u. E. Mystkowski, Kolloid-Z. **71**, 325 (1935); J. Janicki und K. Kasprzyk, Biochemical J. **30**, 1526 (1936); E. Mystkowski, Biochemical J. **31**, 716 (1937).
3. D. Assenheim, Acta biol. Exp. **12** (1938).

Über den Feinbau der Chloroplasten.

Von Wilhelm Menke (Berlin-Dahlem).

(Eingegangen am 28. September 1938)

Die Versuche, die von allgemein kolloidchemischen Gesichtspunkten zur Aufklärung der Chloroplastenstruktur unternommen wurden, führten zu der Ansicht, daß die Chloroplasten im allgemeinen fadenziehende, flüssige Systeme von wechselnder Viskosität sind, die zu einer Gallerte erstarren können. An ihrem Aufbau sind sowohl hydrophile als auch hydrophobe Substanzen beteiligt. Die Chloroplasten einer Reihe von Pflanzen lassen mikroskopisch selbst bei stärkster Auflösung keinerlei Strukturen erkennen und erscheinen auch im Dunkelfeld optisch homogen, während namentlich die Plastiden höherer Pflanzen feine scheibchenförmige Strukturen zeigen, die als Grana bezeichnet werden [Küster, Heitz, Lepeschkin[1]].

Dem häufig flüssigen Aggregatzustand[2]) der Chloroplasten scheint ihre Form zu widersprechen, die fast immer in zwei Dimensionen stärker entwickelt ist als in der dritten. In einfachen Fällen haben die Chloroplasten also die Form von Platten oder Scheiben. Erst die Entdeckung der optischen Anisotropie der Plastiden [Scarth[3]] gestattete es, diesen scheinbaren Widerspruch zu beseitigen und sie gleichsam als „flüssige Kristalle" aufzufassen.

Schon bei der Auswertung der ersten Versuche, die mit Hilfe der von Ambronn, Frey-Wyssling und Schmidt ausgearbeiteten polarisationsoptischen Methode unternommen wurden, zeigte sich die Notwendigkeit, genaue Angaben über die chemische Zusammensetzung der Chloroplasten in quantitativer und qualitativer Hinsicht machen zu können. Es wurde daher auf Grund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie spezifisches Gewicht, isoelektrischer Punkt und Aussalzbarkeit eine Isolierung von Chloroplastensubstanz und neuerdings von Chloroplasten vorgenommen [Menke[4]]. Danach bestehen wasserfreie Chloroplasten aus Spinatblättern zu

37 Proz. aus ätherlöslichen Substanzen,
48 Proz. aus Proteinen,
8 Proz. aus Asche.

Der nicht bestimmte Rest betrug 7 Proz. Es sei bemerkt, daß die Proteine der Chloroplasten zum überwiegenden Teil nicht in wässerigen Lösungen löslich sind, wohl aber die Neigung zeigen, in 50—60proz. Alkohol bei geringem Überschuß von Hydroxylionen in Lösung zu gehen. Über eine wichtige Komponente können wir keine Aussagen machen, das Wasser. Doch dürfte der Wassergehalt, wenn wir den hohen Gehalt an hydrophoben Substanzen einerseits und die optische Homogenität anderseits berücksichtigen, nicht allzu hoch sein, und das Wasser muß zum größten Teil als Hydrationswasser vorliegen. So dürftig auch die Ergebnisse bisher sein mögen, so geben sie doch die Möglichkeit zur Ermittelung der vollständigen chemischen Zusammensetzung der Chloroplasten und eine Grundlage für die Auswertung der mit der polarisationsoptischen Methode gewonnenen Ergebnisse.

Die Chloroplasten in der lebenden Zelle sind negativ einachsig doppelbrechend (Fig. 1). Beim Absterben bleibt unter gewissen Bedingungen die Doppelbrechung verstärkt erhalten. Die Polarisationsfarben, nach steigendem Gangunterschied angeordnet, sind: rot, blaugrün, smaragdgrün, gelbgrün. Das Verständnis dieser anomalen Polarisationsfarben vermittelt die Dispersionskurve der Chloroplasten-Doppelbrechung (Fig. 2). Die obere Kurve zeigt die Absorption der Chloroplasten, wie sie durch ihre Pigmente, die beiden Chlorophylle und die Karotinoide zustande kommt. Das Maximum im Rot bei 681 mμ ist dem Chlorophyll zuzuordnen, während die Endabsorption durch Chlorophyll und Karotinoide hervorgerufen wird. Die Dispersionskurve darunter verläuft so, wie das nach Theorie und Erfahrung [Zocher[5]] zu erwarten war: vor jedem Absorptionsmaximum ein Maximum

[1]) E. Küster, Die Pflanzenzelle (Jena 1935); E. Heitz, Planta **26**, 134 (1936); W. W. Lepeschkin, Kolloidchemie des Protoplasmas, 2. Aufl. (Dresden und Leipzig 1938).

[2]) Auf die Flüssigkeitsnatur der Plastiden wurde aus gewissen Formänderungen derselben und aus der Tatsache geschlossen, daß aus Zellen mit großen Chloroplasten (Closterium) ihre Substanz ausfließt, wenn die Zellwand verletzt wird. Doch muß bemerkt werden, daß bei Berücksichtigung unseres Strukturschemas die Chloroplasten eher mit einem thixotropen Gel verglichen werden können. Die Teilchen werden zwar durch intermolekulare Kräfte in bestimmten Lagen gehalten, aber es genügen schon geringe mechanische Kräfte oder Änderungen der Grenzflächenspannung um die Attraktionskräfte zu überwinden und solche Formänderungen hervorzurufen, aus denen man auf die Flüssigkeitsnatur schließen zu dürfen glaubte.

[3]) G. W. Scarth, Quart. J. exper. Physiol. **14**, 115 (1924).

[4]) W. Menke, Z. Bot. **32**, 273 (1937).

[5]) H. Zocher, Naturwiss. **13**, 1015 (1925).

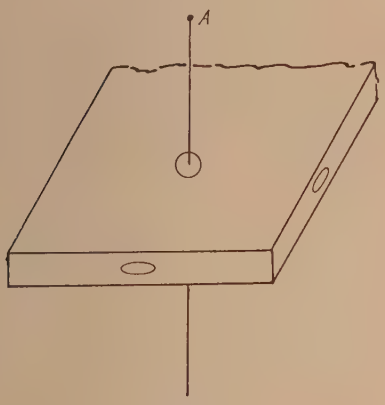


Fig. 1 a

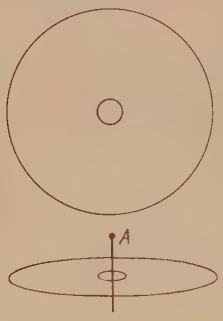


Fig. 1 b

Fig. 1. Optisches Verhalten von Chloroplasten. Lage der Indexellipsen a) im Chloroplasten von Mougetia b) im Chloroplasten einer höheren Pflanze in Frontal- und Profilstellung. A = optische Achse.

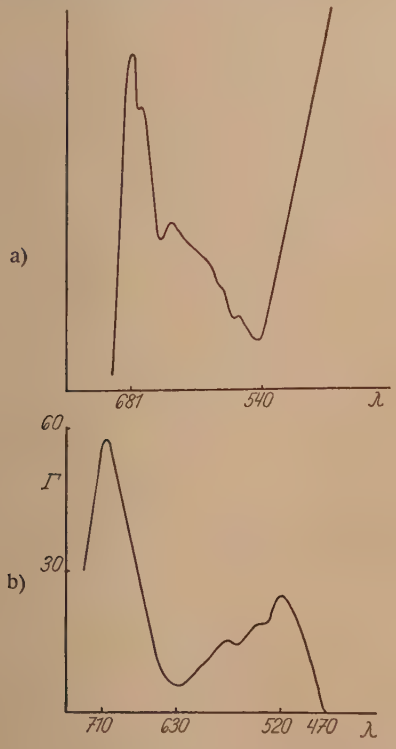


Fig. 2. a) Absorptionskurve, b) Dispersionskurve der Doppelbrechung eines Chloroplasten von Closterium moniliferum.

der Doppelbrechung. Der Dichroismus der Chloroplasten ist sehr schwach und im weißen Licht nur bei jungen, noch wenig gefärbten Chloroplasten zu beobachten. Im roten Licht von 681 mμ scheint er sich aber einigermaßen sicher nachweisen zu lassen. Aber auch im grünen Licht von 540 mμ zeigen sich gewisse Unterschiede in der Absorption, und es mag fraglich erscheinen, ob nicht eine als Pseudodichroismus beschriebene Erscheinung vorliegt. Was den Charakter des Dichroismus betrifft, so ist der stärker gebrochene auch der stärker absorbierte Strahl. So weit die Feststellungen an der lebenden Zelle.

Die mit Hilfe der Imbibitionsmethode an osmierten Chloroplasten vorgenommenen Versuche zeigten, daß ihre negative Doppelbrechung Formdoppelbrechung ist und daß sie eine Eigendoppelbrechung entgegengesetzten Vorzeichens überlagert. Auf Grund dieses Versuches könnte man — wie es auch Frey-Wyssling[6]) kürzlich getan hat — schließen, daß die Chloroplasten lamellare Systeme sind und daß sie, wie Schmidt[7]) für die Markscheide der Nervenfasern und das Außenglied der Stäbchen und Zäpfchen von Sehzellen nachgewiesen hat, abwechselnd aus Proteinlamellen und Doppelschichten von senkrecht zu diesen stehenden Lipoidmolekülen bestehen. Gegen eine solche Deutung des Versuches ließen sich nun verschiedene begründete Bedenken äußern, auf die ich aber hier nicht näher einzugehen brauche, da eine Reihe anderer Befunde sich mit dem angenommenen Strukturschema zwanglos erklären lassen.

Die Analyse des Dichroismus vergoldeter Chloroplasten führt bei Annahme von Formdichroismus zu einer zweidimensional periodischen Anordnung der eingelagerten Goldkriställchen, woraus sich lamellarer Feinbau ergibt [Menke und Küster[8])].

Auf die Anordnung der Lipoidmoleküle läßt sich aus dem Dichroismus schließen, der durch die von Strugger[9]) angegebene Vitalfärbung der Chloroplasten mit dem lipoidlöslichen Rhodamin B hervorgerufen wird. Gefärbte Chloroplasten er-

[6]) A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate; Protoplasma-Monographien 14 (Berlin 1938).

[7]) W. J. Schmidt, Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Protoplasma und Metaplasma; Protoplasma-Monographien 11 (Berlin 1937).

[8]) W. Menke und H. J. Küster, Protoplasma **30**, 323 (1938).

[9]) S. Strugger, Flora **31**, 113 (1936).

scheinen rotbraun, wenn sie mit ihrem größeren Durchmesser parallel zur Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes stehen, senkrecht dazu rein grün. Nun lassen sich aber auch Myelinfiguren aus Lezithin mit Rhodamin B dichroitisch anfärben. Ihre doppelbrechenden Wände sind rot gefärbt, wenn die sie aufbauenden Moleküle senkrecht zu den Schwingungsrichtungen des Lichtes stehen, parallel dazu aber findet keine Absorption statt. Somit ergibt sich für den Chloroplasten eine Anordnung der Lipoidmoleküle in Richtung der optischen Achse, also senkrecht zu den Eiweißschichten. Wie sich die Doppelbrechung der Chloroplasten nach Einlagerung einer weiteren absorbierenden Komponente ändert, zeigt die Dispersionskurve (Fig. 3) derselben nach der Vitalfärbung mit Rhodamin B. Der Gangunterschied ist vergrößert und das zweite

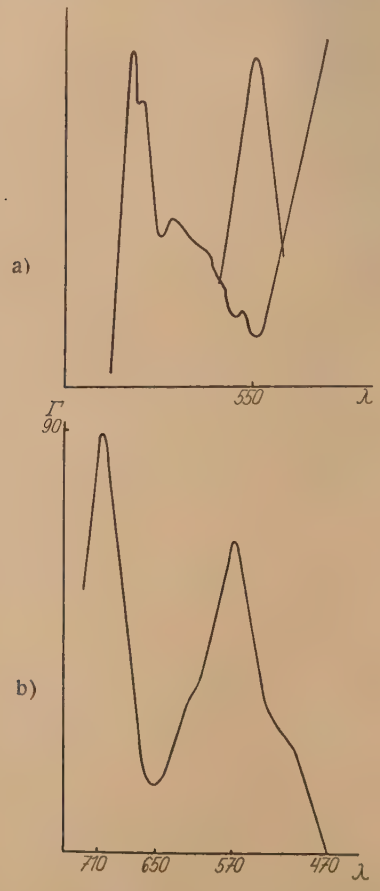


Fig. 3. a) Absorptionskurve nach Vitalfärbung mit Rhodamin B, b) Dispersionskurve der Doppelbrechung eines Chloroplasten von Closterium moniliferum nach Vitalfärbung mit Rhodamin B.

Maximum der Doppelbrechung entsprechend der hinzugekommenen weiteren Absorption gegen den langwelligen Teil des Spektrums verschoben.

Ist das geschilderte Strukturschema der Chloroplasten richtig, so müßte nach Extraktion der Lipoide negative Formdoppelbrechung übrig bleiben. Das ist wirklich der Fall.

Weiterhin wurde auch die Optik eingetrockneter Schichten von Chloroplastensubstanz oder isolierten Chloroplasten untersucht. Sie zeigen konoskopisch das Achsenbild eines positiv einachsigen Kristalls. Im wasserfreien Zustand überwiegt also die Eigendoppelbrechung der Lipoide. Mit ihrer Entfernung kehrt sich das Vorzeichen um. Ausstriche sind positiv zur Strichrichtung.

Daß bei Wasserentzug die negative Formdoppelbrechung durch die positive Eigendoppelbrechung überkompensiert wird, beweist auch das Verhalten bei Plasmolyse.

Schließlich kann im Sinne des aufgestellten Schemas noch angeführt werden, daß manche Chloroplasten unter gewissen Bedingungen mikroskopisch die Erscheinung des „Aufblätterns" zeigen, wie es für solche Systeme mehrfach beschrieben wurde.

Somit kann festgestellt werden, daß keine der bisher ermittelten Eigenschaften dem geschilderten Strukturschema widerspricht, und damit kann dieses allgemein als gesichert gelten, wenn auch gegen einzelne unserer Schlußfolgerungen Einwände erhoben werden könnten. Mit den Einzelheiten in diesem Strukturbilde ist es aber noch schlecht bestellt. Zwar wurde von Frey-Wyssling[10]) ein spezielleres Schema entworfen, in dem auch der Zustand der Chlorophyllmoleküle, den Forderungen von Noack[11]) und Hubert[12]) entsprechend, enthalten ist. Danach soll die Porphingruppe des Chlorophyllmoleküls an die Eiweißlamellen adsorbiert sein, während die Phytolkette zwischen den Lipoidmolekülen liegt. Für diese Ansicht bieten unsere Versuche bisher keine Stütze. Zunächst würde ein stärkerer Dichroismus zu erwarten sein, wenn alles Chlorophyll in der angenommenen Art eingelagert wäre. Denn mit Chloropyll gefärbte, doppelbrechende Lezithinstreifen zeigen einen sehr starken Dichroismus, der außerdem von entgegengesetzem Vorzeichen ist, wie der der Chloroplasten. Ausstriche von Chlorophyll sind dagegen wohl dop-

[10]) Siehe Fußnote 6.
[11]) K. Noack, Biochem. Z. **183**, 135 (1927).
[12]) B. Hubert, Rec. Trav. Bot. Neerl. **32**, 323 (1935).

pelbrechend, aber nicht dichroitisch. Vor einer Entscheidung ist jedoch das Ergebnis weiterer Versuche abzuwarten. Die Frage des Chlorophyllzustandes ist deshalb so wichtig, weil sich hier Beziehungen zwischen Funktion und Feinbau ergeben. Wohl[13]) führt nämlich in seiner Assimilationstheorie aus, daß nach Delbrück der geforderte verlustlose Energieübergang von Molekül zu Molekül, wie ihn die Annahme einer Assimilationseinheit aus 2500 Chlorophyllmolekülen voraussetzt, nur dann möglich ist, „wenn die Chlorophyllmoleküle wie Scheiben aufeinander geschichtet sind, und zwar in der Weise, daß sich die Absorptionszentren unmittelbar berühren und in gerader Linie übereinander liegen". Auch auf die Untersuchungen von Scheibe[14]) wäre hinzuweisen.

Ebenso lassen sich über den feineren Bau der Proteinlamellen keine sicheren Aussagen machen. Die bisherigen Untersuchungen mit der Imbibitionsmethode führten noch zu keinem eindeutigen Ergebnis. Hier werden wir auch die Röntgenmethode zu Rate ziehen müssen, deren Anwendung durch die Isolierung der Chloroplasten aus dem Zellverbande ermöglicht wird. Vielleicht lassen sich dann Anhaltspunkte dafür finden, daß die Eiweißmoleküle in Form jener hypothetischen Zyklole vorliegen, wie sie Wohl als Reaktionsorte für die Bildung der Hexosemoleküle annehmen möchte.

Was ich geschildert habe, ist ein vorläufiger Bericht über Versuche, die noch in den Anfängen stecken. Die Ergebnisse müssen ferner durch Hinzuziehung weiterer Untersuchungsmethoden ergänzt werden. Erst wenn alle Komponenten, die am Bau des Chloroplasten beteiligt sind, bekannt sind, wird es vielleicht möglich sein, unter Berücksichtigung der sich aus der Molekülstruktur ergebenden intermolekularen Kräfte, ein vollständiges Schema vom Chloroplastenbau zu entwerfen, das nicht nur seine physikalischen Eigenschaften enthält, sondern auch in funktioneller Hinsicht seine Struktur als Reaktionsort der Photosynthese verstehen läßt.

[13]) K. Wohl, Z. physik. Chem. **37**, 209 (1937).
[14]) G. Scheibe, Kolloid-Z. **82**, 1 (1938).

Diskussionsbemerkungen:

Teunissen (Leiden): Der Vortragende hat, ebenso wie Prof. Dr. Schmidt, Schemata gegeben, indem Eiweiße und Phosphatide getrennte Schichten bilden. Gegenüber oder neben diesem Schema möchte ich das von Bungenberg de Jong stellen, der komplexe Strukturen angibt, bestehend aus z. B. Phosphatid + negatives Eiweiß + Kation, so daß hier die Phosphatide zusammen mit den Eiweißen geordnete Systeme bilden können (vgl. Bungenberg de Jong und Saubert, Protoplasma **28**, 352, 1937).

Frey-Wyssling (Zürich): Wie erklärt Ref. die verschiedenen Interferenzfarben der vier Quadranten von gewissen Chloroplasten im Polarisationsmikroskop.

Schmidt (Gießen): Selbst die besonders für Polarisationsmikroskope ausgewählten Objektive und Kondensoren zeigen so gut wie stets Spuren von Spannungsdoppelbrechung. Diese ist bei Untersuchung schwächst doppelbrechender Objekte störend, kann aber leicht durch die Benutzung einer dünnen (etwa $^1/_{10}$—$^1/_{30}$ λ) drehbaren Glimmerplatte für die jeweils benutzte Optik aufgehoben werden. Ich kann die Verwendung einer solchen Einrichtung nur auf das wärmste empfehlen. Sie gestattet z. B. zu erkennen, daß der sogen. Sektoreneffekt der Chloroplasten durch die genannte Spannungsdoppelbrechung verursacht wird.

Menke (Berlin-Dahlem) Schlußwort: Zu Herrn Teunissen: Unser Schema wurde auf Grund der polarisationsoptischen Befunde entwickelt. Diese gestatten keine Aussagen darüber, ob etwa in den Lipoidschichten Proteinmoleküle enthalten sind. Wir halten das nicht für unmöglich. Die Löslichkeitsverhältnisse des Chloroplasteneiweißes, sowie die Tatsache, daß Myelinfiguren aus Chloroplasten Eiweiß aufnehmen können, sprechen dafür, daß Beziehungen zwischen Eiweiß- und Lipoidmolekülen in solchen Systemen anzunehmen sind. Eine experimentelle Untersuchung von diesem Standpunkt würde sicher zur Aufklärung der Chloroplastenstruktur beitragen.

Ders.: Zu Herrn Frey-Wyssling: Bestände die von uns zunächst angenommene Deutung der fraglichen Erscheinung als „Quadranteneffekt", wie er bei optisch aktiven, absorbierenden Systemen beschrieben wurde, zu Recht, so müßte der Effekt auch bei stärker doppelbrechenden Chloroplasten, d. h. bei größerer Schichtdicke zu beobachten sein. Da dies nicht der Fall ist, muß angenommen werden, daß es sich um einen durch die Spannungsdoppelbrechung der Mikroskopoptik hervorgerufenen Kompensationseffekt handelt.

Zur physikochemischen Charakterisierung pathologischer Serumeiweißkörper.[1])

Von F. Eirich. (Eingegangen am 16. Oktober 1938)

(Aus dem I. chemischen Laboratorium und der I. medizinischen Klinik der Universität Wien.)

Trotz der vielen Bemühungen, welche bisher für die Untersuchung der Serumeiweißkörper aufgewendet wurden, ist es erst vor kurzem gelungen, das Auftreten pathologischer Serumproteine bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich zu machen oder direkt nachzuweisen. Auf die weittragende medizinische Bedeutung solcher Feststellungen sei hier nicht näher eingegangen. Es sei der Kreis der Betrachtungen hier auf die Frage eingeschränkt, inwieweit das allgemeine Problem nach der Existenz oder Natur der pathologischen Serumproteine mit Hilfe physikalischer oder kolloidchemischer Methoden gefördert werden kann. D. h., ob es mit Hilfe der heutigen Methodik möglich ist, Unterschiede in quantitativ meßbaren Eigenschaften physiologischer oder pathologischer Sera oder der daraus fraktionierten Albumine und Globuline festzustellen und allenfalls auf konstitutionelle Änderungen zurückzuführen.

Zu Beginn unserer Arbeiten konnte die Existenz qualitativer Veränderungen im Serum Kranker durch die damals eben erscheinende Serie von Arbeiten A. S. Mc Farlane's[2]) als gesichert angesehen werden. Das von ihm festgestellte Auftreten pathologischer Molekulargewichte ist für das Verständnis der verschiedensten Beobachtungen, besonders der sogenannten Serumreaktionen, von größter Wichtigkeit. Es schien uns nun wünschenswert, außer den Dispersitätsänderungen andere Größen zu untersuchen, welche den Lösungszustand charakterisieren, wie z. B. die Stabilität beim Verdünnen, bzw. im isoelektrischen Punkt, die Viskosität, das Verhalten gegenüber Säuren und Laugen sowie auch das Absorptionsspektrum im Ultraviolett, welches im wesentlichen mehr chemisch-konstitutive Veränderungen anzeigt.

Da die bisherigen, zahlreichen Arbeiten über die Serumviskosität kein eindeutiges Bild ergaben, haben wir unsere Viskositätsmessungen nicht nur an unveränderten Sera, sondern vor allem während konduktometrisch und potentiometrisch verfolgter Titrationen mit Säure und nachfolgend mit Lauge ausgeführt. Die Absorptionsmessungen im UV. erfolgten in üblicher Weise[3]) am verdünnten Serum sowie an den Albumin- und Globulinfraktionen. Außerdem wurden an jedem der rund 230 untersuchten Sera die üblichen chemischen Größen bestimmt und in einer großen Zahl von Fällen auch die Fibrinogenkonzentration, die Plasmaviskosität und die Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit.

Im folgenden sei zuerst kurz über die Ergebnisse berichtet, ein Auszug aus dem Material[4]) gegeben und dann eine Besprechung angefügt. Zunächst bringen die folgenden 2 Bilder Diagramme, welche die Viskositätskonzentrations-

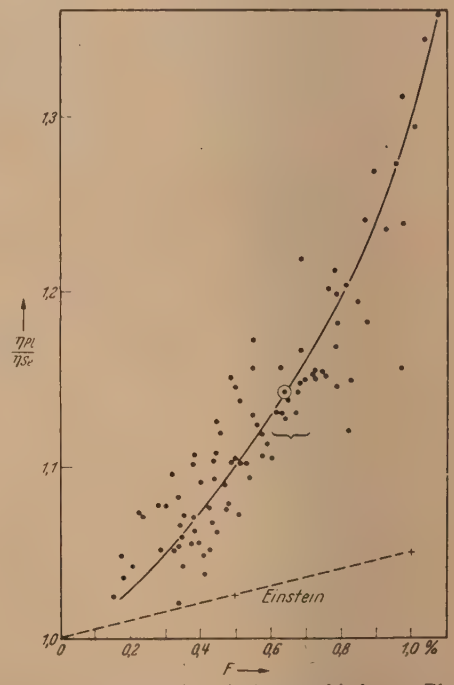


Fig. 1. Relative Viskosität verschiedener Plasma gegen die zugehörigen Fibrinogenkonzentrationen, zum Vergleich die Einstein'sche Gerade unter Annahme von 100 Proz. Quellung.

[1]) Referat zweier Dissertationen von W. Hurka und B. Sinnreich.

[2]) A. S. Mc Farlane, Biochem. J. **29**, 407, 660, 1175, 1202, 1209 (1935).

[3]) Siehe z. B. Fuchs, Kaunitz und Lerch, Z. klin. Med. **128**, 332 (1935).

[4]) Eirich und Sinnreich, Biochem. Z. **294**, 61 (1937); Eirich und Hurka, Anzeiger Wien. Akad. Wiss. **1938**, Nr. 15 (vorläufige Mitteilung).

funktion des Plasmas sowie auch des Serums veranschaulichen. Diese Funktion wurde auf zweierlei Weise erhalten, einmal durch Verdünnen, das anderemal durch Auftragen der Viskositäten der verschiedenen genuinen Plasma und Sera gegen die denselben jeweils zukommenden Konzentrationen. Man sieht, daß die Viskositäten der Plasma einerseits viel stärker mit der Konzentration ansteigen, anderseits sehr beiläufig eine gemeinsame Kurve ergeben, während dies bei den Seris nicht der Fall ist.

Die Ergebnisse der konduktometrischen, potentiometrischen und viskosimetrischen Titrationen mit Salzsäure und Natronlauge seien an Hand einer Reihe von Kurven, Fig. 3—9, demonstriert. In den einzelnen Diagrammen sind als Abszisse die immer gleichbleibenden ccm an zugesetztem Titrationsmittel aufgetragen, als Ordinaten die gleichzeitig gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten, die p_H-Werte und die relativen Viskositäten. Allgemein ergibt sich, daß der durchschnittliche Verlauf der Kurven und die Lagen charakteristischer Punkte zueinander in allen Fällen ähnliche bleiben (Eiweißkonzentration durch entsprechende Verdünnung in allen Fällen 4 Proz.). Jedoch weisen die Kurven untereinander große individuelle Verschiedenheiten auf, die für die p_H-Werte am geringsten, für die Viskositäten am größten erscheinen. Der Kurvenverlauf entspricht ferner dem bekannten Verhalten reiner Serumeiweißkörper gegenüber Säuren und Laugen. Z. B. erkennt man den langsamen Leitfähigkeitsanstieg infolge der Bildung des Proteinsalzes und nach dem Ende dieser Reaktion den viel stärkeren Anstieg durch das

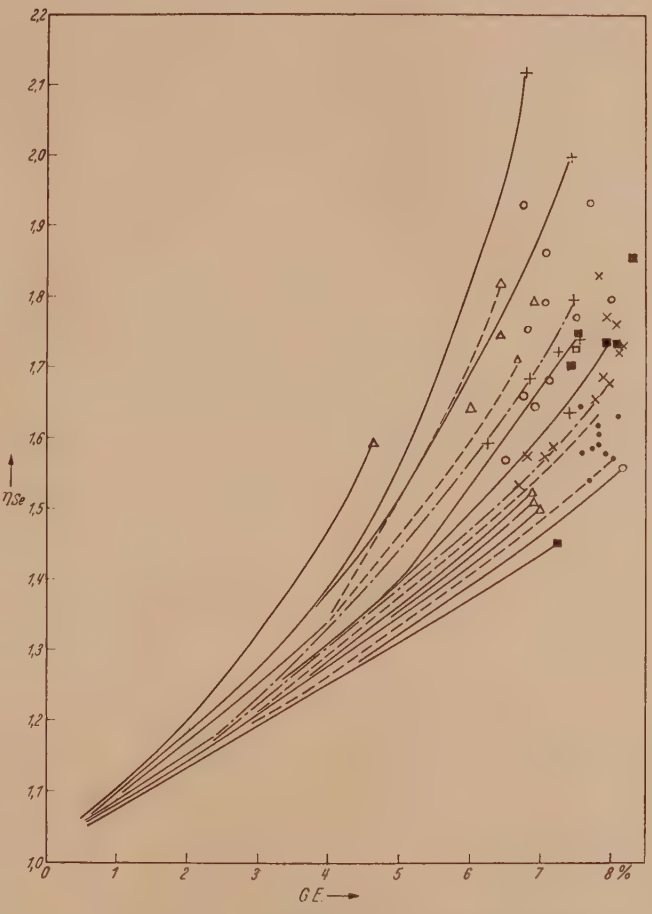


Fig. 2. Relative Viskosität verschiedener Sera gegen die zugehörigen Eiweißkonzentrationen. Die Kurven stellen den Viskositätsverlauf derselben Proben beim Verdünnen mit Ringerlösung dar.* (s. S. 264)

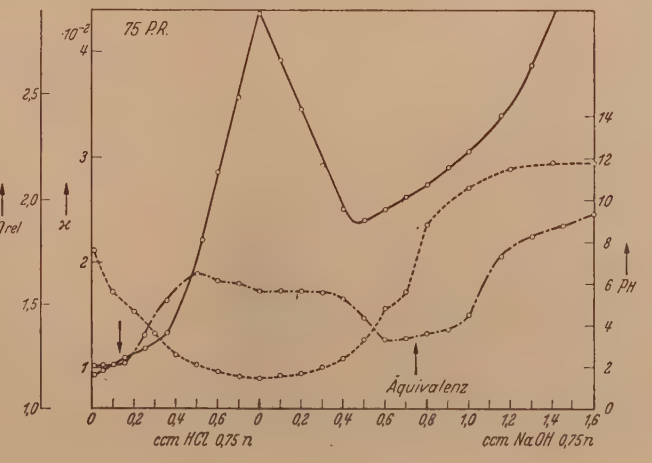


Fig. 3.

Verlauf des p_H ----, der Leitfähigkeit —— und der relativen Viskosität -·-·- bei der Titration eines auf 4 Proz. verdünnten Serums mit HCl und nachher mit NaOH. Abwärtspfeil: Opaleszenz; aufrechter Pfeil: Stärkere Trübung oder Flocken. Normalfall.

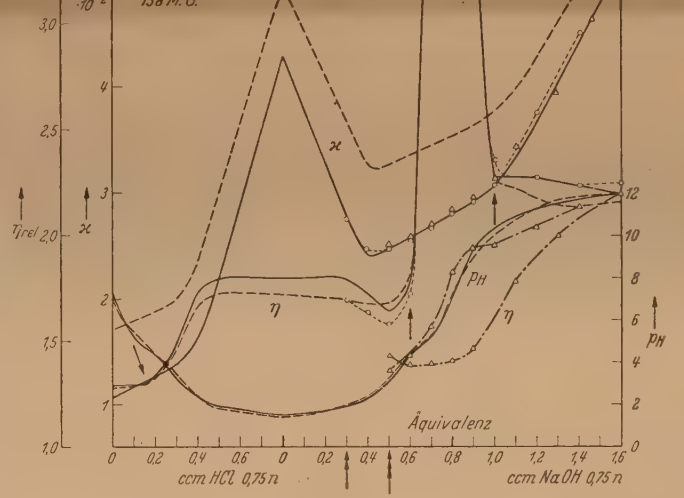


Fig. 4. Vollständige p_H-, $\varkappa$-, η-Titrationen der mit Wasser verdünnten Probe: ——; vollständige p_H-, $\varkappa$-, η-Titrationen der mit physiologischer NaCl-Lösung verdünnten Probe: - - - -; $\varkappa$-, η-Titrationen ab p_H 2,0 (↕) o - - - o; p_H-, $\varkappa$-, η-Titrationen ab p_H 3,5 (↕) Δ-·-·-Δ.

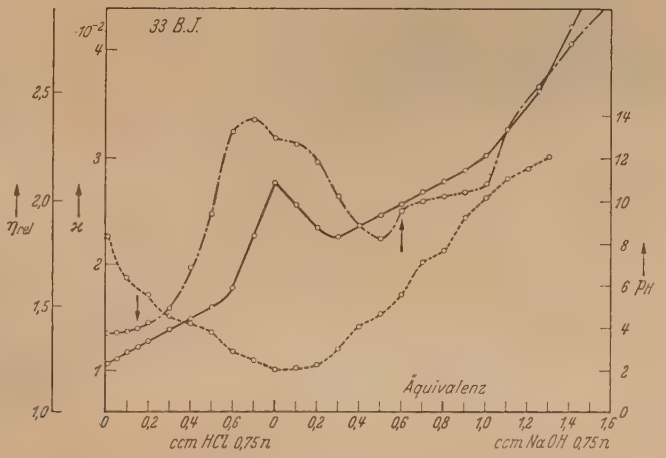


Fig. 5. Titrationsdaten am Serum eines nahezu Verhungerten. Figurenerklärung bei diesen und den folgenden Figuren bis Fig. 10 wie bei Fig. 3.

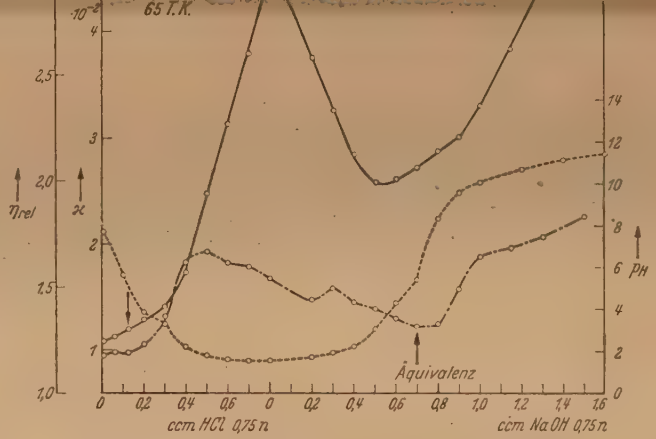


Fig. 6. Myelom, Auftreten des Bence-Jones'schen Eiweißkörpers.

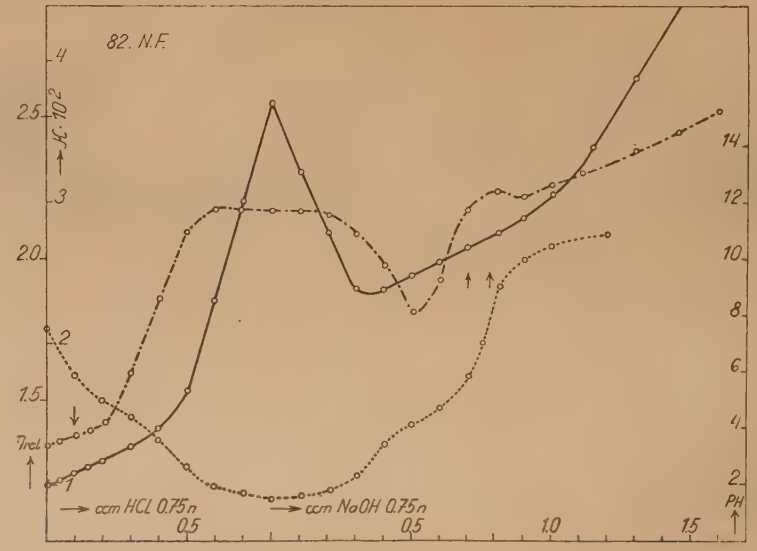


Fig. 7. Hypertonie.

nunmehr freibleibende Titrationsmittel. Der umgekehrte Verlauf erfolgt bei der Rücktitration. Auch die potentiometrischen Titrationskurven unterscheiden sich nur unwesentlich von den in der Literatur beschriebenen. Dasselbe gilt für die Viskosität, deren starker Anstieg im Gebiet der einsinnigen Aufladung gut zu erkennen ist. Beim Vorhandensein überschüssiger, freier Säure sinkt die Viskosität dann wieder ab (Gegenionenwirkung). Bei der Rücktitration mit Lauge verläuft die Viskositätskurve bei gesunden Personen, Fig. 3, nahezu symmetrisch, liegt beim neuerlichen Durchschreiten des isoelektrischen Punktes infolge der vermehrten Salzkonzentration etwas höher und steigt dann im alkalischen Gebiet wieder an. Für dieses ganze Verhalten spielt die Art der Verdünnung nur eine untergeordnete Rolle.

Wie die Fig. 4—9 zeigen, tritt nun bei Krankheiten eine große Mannigfaltigkeit, besonders bezüglich der Viskosität auf. Aber auch die Leitfähigkeitskurven können starke Veränderungen zeigen. Alle diese bewegen sich durchwegs im Sinne einer vermehrten Säure- oder Laugenaufnahme, bzw. einer erhöhten Viskosität. Die letztere kann vor allem beim Wiedererreichen des isoelektrischen Punktes ganz außerordentliche η_{rel} Werte annehmen, welche von einer, bei weiterem NaOH-Zusatz wieder verschwindenden Trübung oder selbst Ausflockung begleitet sein können. Die Fig. 4 zeigt nun einwandfrei, daß diese Instabilität auf die vorausgegangene, kurze Behandlung mit der Salzsäure zurückzuführen ist, da bei p_H-Werten von größer als etwa 3,5 diese Erscheinung ausbleibt. Sie zeigt ferner, daß auch eine noch kürzere Behandlung mit Säure bei einem p_H von 2—3 dieselbe Denaturierung verursacht. Es besteht also ein überaus charakteristischer Unterschied im Verhalten gesunder und kranker Sera in ihrer Empfindlichkeit gegenüber einer Einwirkung durch Salzsäure. Diese erfolgt etwa um eine Größenordnung früher, als sie z. B. den Angaben von Pauli und Weiß[5]) für die denaturierende Salzsäurekonzentration für Seralbumin und Pseudoglobulin entspricht, und gleicht etwa der von W. C. M. Lewis[6]) für das Hämoglobulin und von A. Fischer[7]) für das Euglobulin gefundenen.

Diese kleine Auswahl aus den Diagrammen hat hoffentlich veranschaulicht, wie groß die gefundenen Variationen der Kurven bei verschiedenen Krankheiten sein können. Auf Details muß hier leider verzichtet werden. Doch sei betont, daß eindeutig spezifische Formen für bestimmte Erkrankungen noch nicht festgestellt werden konnten, daß ihre Auffindung an einem größeren Material jedoch nicht unwahrscheinlich erscheint. Die letzten zwei Bilder 8 und 9 sollen endlich noch zeigen, daß das Ausmaß der Abweichungen von der Norm mit der Dauer und der Schwere des Krankheitszustandes zunimmt. Die erste Abbildung stellt die an einer Bronchitis mit beginnender Pneumonie gefundenen Daten dar, die zweite denselben Fall einige Tage später, eine halbe Stunde ante Exitum.

Diese Differenzierung normaler und pathologischer Sera steht mit den Ergebnissen der Messungen von Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeiten sowie auch mit dem Albumin/Globulin-

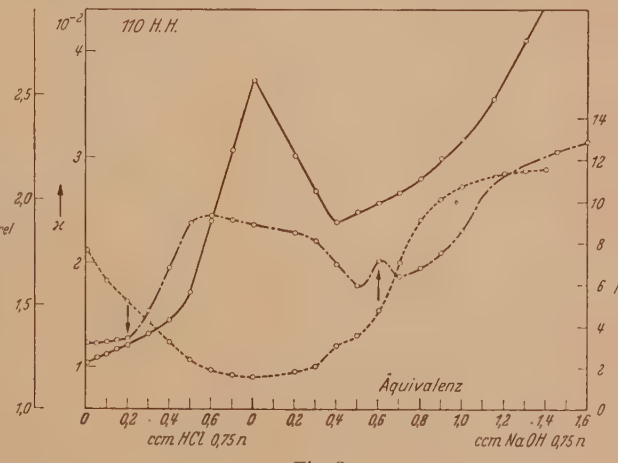


Fig. 8

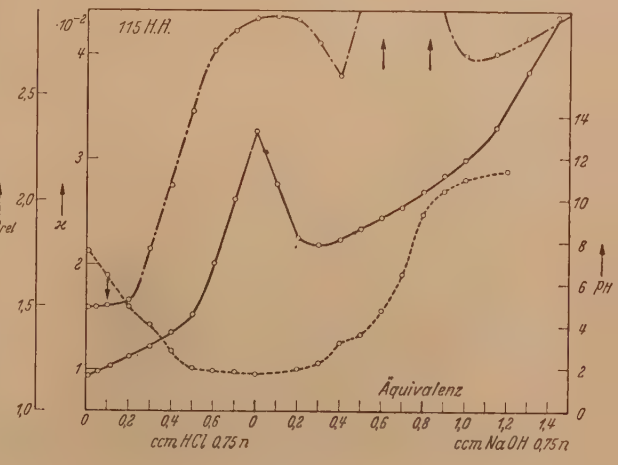


Fig. 9

[5]) Wo. Pauli und Weiss, Biochem. Z. **233**, 381 (1931).
[6]) W. C. M. Lewis, Chem. Rev. 8, 81 (1931).
[7]) A. Fischer, Biochem. Z. **270**, 235 (1934).

Fig. 10. Zusammenhang zwischen rel. Serumviskosität (oder Stabilität) nach kurzer Behandlung mit HCl im isoelektrischen Punkt und dem relativen Globulingehalt.*

Fig. 11. Zusammenhang zwischen der rel. Serumviskosität im Maximum der Säurebindung (*a* bei konstanter Leitfähigkeit, *b* ohne Berücksichtigung derselben) und der Viskosität des unbehandelten Serums.*

* In den Figuren 2, 10 und 11 bedeuten die einzelnen Symbole: ● Normalfälle, × Grippe und rheumatische Affekte, + Pneumonien, △ Hypertonien, ▲ Nephritiker und Nephrosen, □ Diabetes melitus, ○ parenchymatöser Ikterus, ■ mechanische Gallengangverstopfung, — Herzfehler, ▽ Diverse.

Quotienten nur in einem losen Zusammenhang. Da gerade zwischen dem letzteren und der Serumviskosität häufig ein Zusammenhang angenommen wurde, haben wir unser Material daraufhin besonders sorgfältig untersucht. Die Fig. 10 zeigt jedoch, daß dies, wenn überhaupt, nur in sehr weitem Rahmen der Fall sein kann. Hingegen ergibt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Viskositäten (während der Titration) und den Ausgangsviskositäten der Sera (Fig. 11). Diese sind demnach, wie viele Autoren vermutet haben, tatsächlich ein Anzeichen für die Labilität und Reaktionsfähigkeit der Serumproteine. Nur sind die Unterschiede

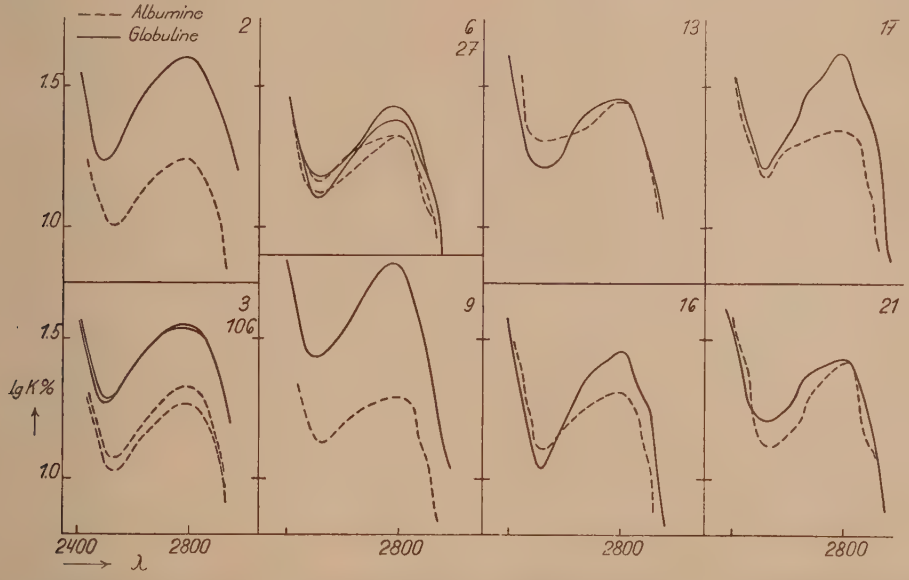


Fig. 12. Extinktionskurven der A- und G-Fraktionen verschiedener Sera: 2 und 3 normal, 13 Pneumonie und Herzschwäche, 16, 17, 21 Pneumonien usw., 106 Neubestimmung von 3 nach 4 Monaten.

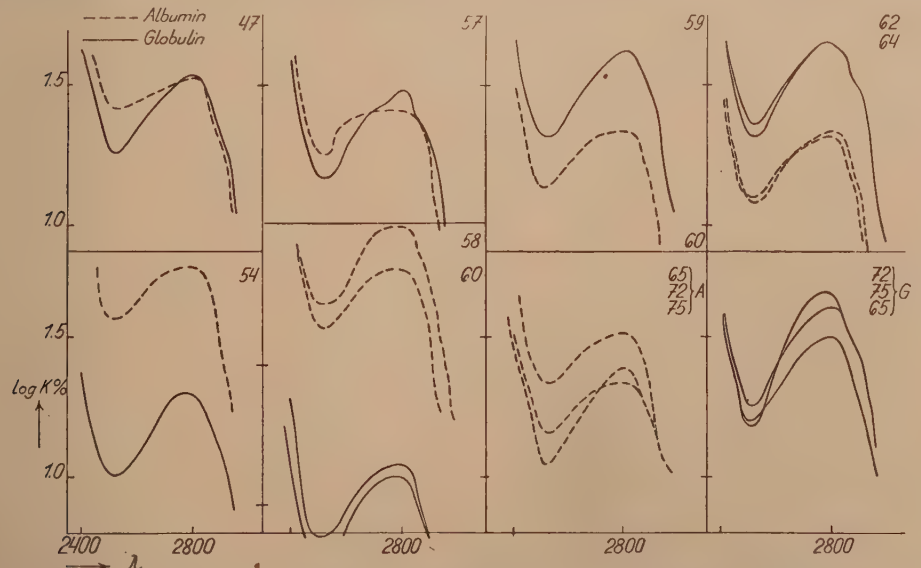


Fig. 13. Extinktionskurven verschiedener pathologischer Sera. Wiederholte Aufnahmen: 54, 58, 60, Lebensmittelintoxikation; 62, 64, Nephrose; 65, 72, 75, parenchym. Ikterus; 57 Leberkarzinom.

in Anbetracht der komplizierten Verhältnisse zur Aufstellung von Beziehungen zu wenig systematisch und zu klein. Verstärkt man diese Unterschiede aber durch Behandlung mit Säure oder Lauge, dann werden sie in charakteristischer Weise augenfällig.

Ich komme nun zu einem kurzen Referat der Ergebnisse der Absorptionsmessungen im Ultraviolett. Die folgenden Bilder 12 und 13 mögen einen Begriff davon geben, inwieweit sich neben bestimmten, durchgehenden Gemeinsamkeiten in den Lagen der Absorptionsmaxima und -minima und neben den allgemeinen Kurvenformen, im speziellen eine große Mannigfaltigkeit in mehrfacher Hinsicht ergibt. Ich möchte dabei die Aufmerksamkeit im wesentlichen auf folgende Punkte lenken: Auf die prozentuellen Extinktionskoeffizienten oder deren Logarithmen (das ist auf die Lage der Kurven in bezug auf die Ordinaten, im folgenden kurz „Lage"), ferner auf die Differenzen der Extinktionskoeffizienten (oder deren Logarithmen) im Maximum und Minimum je einer Kurve, kurz „Differenz", und endlich auf die Einzelheiten der Kurvenzüge (kurz „Form"). Es ergibt sich, daß die großen, gefundenen Unterschiede der „Lagen" weniger auf methodische als auf typische Schwankungen im Ausfall der Fraktionierungen zurückgeführt werden können, auch die Gesamtextinktion pro Gramm Eiweiß unterliegt sichtlich beträchtlichen Schwankungen. Dabei absorbieren die Globuline in der Regel stärker, weiter vergrößern sich die Schwankungen bei Kranken meist gegenüber denen von Gesunden. Jedoch kann der Bereich der individuellen Streuung wieder eingengt werden, wenn man die Kurven zu Gruppen nach Alter, Geschlecht und vor allem dem Krankheitsbild zusammenfaßt[8]) (Fig. 14).

Bezüglich der Bande (Differenz) gilt, daß die Globulinbande vorwiegend stärker ausgeprägt ist. Bei Kranken verstärken sich die Banden oft, und da dies wieder bevorzugt für die Globuline gilt, wird der Unterschied zwischen den beiden Fraktionen häufig größer. Bei den Albuminen ist übrigens eine gewisse Abhängigkeit der Bandenstärke von der Gesamtextinktion zu beobachten.

Was die Form der Extinktionskurven anbetrifft, so gilt zunächst, daß sich die Albuminwie die Globulinkurven in der Mehrzahl einigen wenigen Kurventypen zuordnen lassen, wobei diejenigen der einzelnen Fälle untereinander häufig ähnlich sind. Ferner läßt eine Reihe von Kurven auf das gleichzeitige Vorhandensein von mindestens zwei verschiedenen Eiweißkörpern schließen.

Ein Vergleich der Daten von solchen Fällen, welche sowohl viskosimetrisch als optisch untersucht wurden, ergibt, daß in der großen Mehrzahl bei Abweichungen von der Norm nach der einen Methode auch solche nach der anderen Methode festzustellen waren. Ferner treten bei 9 durch extreme Empfindlichkeit gegen Säure ausgezeichneten Seris von Schwerkranken ähnlich ausgeprägte Globulinabsorptionskurven auf, während die Albumine keine erkennbaren Eigentümlichkeiten zeigen. Für einzelne Krankheiten charakteristische Kurventypen treten ebensowenig wie bei den Viskositätsversuchen auf, die Zahl der Fälle mit gut vergleichbaren Kranken-

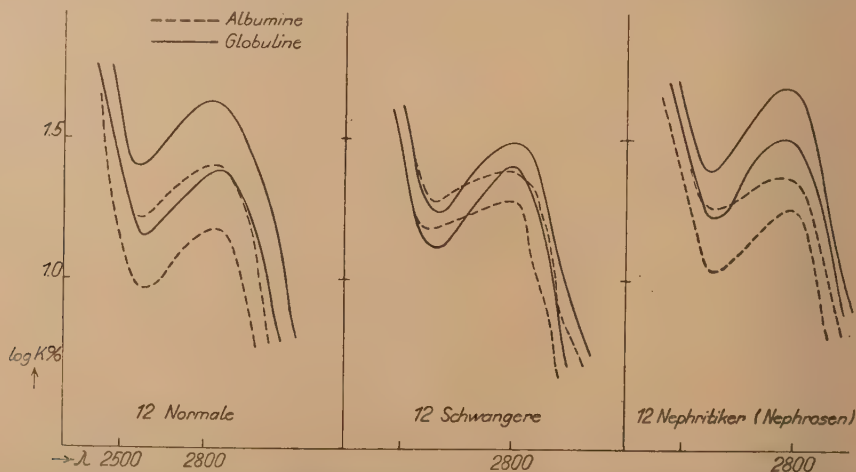


Fig. 14. Drei Beispiele für den Streuungsbereich der Extinktionskurven bei bestimmten Gruppen.

[8]) Nach J. Groh kommt den Blutgruppen ein bedeutender Einfluß zu.

geschichten ist dafür wohl noch zu gering. Jedoch ist als besonderes Ergebnis zu erwähnen, daß von allen untersuchten Fällen die Schwangeren eine Sonderstellung einnehmen, und zwar weichen deren Extinktionskurven in allen Stücken in entgegengesetzter Weise von der Norm ab, wie es bei Kranken gefunden wurde.

Wichtig ist endlich, daß sich bei wiederholten Untersuchungen der Sera und ihrer Albumin- und Globulinfraktionen von 14 Personen für zwei Normale und auch noch für vier chronische Patienten gute Konstanz der aufgenommenen Kurven ergab. Die übrigen wiesen große Schwankungen in der Absorption binnen wenigen Tagen auf, und zwar ohne eindeutigen Zusammenhang mit dem objektiven Befinden der Patienten.

An Hand dieser Ausführungen ergibt sich eindeutig, daß sich im Serum Kranker Eiweißkörper finden, die eine Reihe von meßbar veränderten Eigenschaften aufweisen, wie Erhöhung der Aufnahme von Säure und Lauge, größere Denaturierbarkeit, veränderte Fällbarkeit durch Ammon- und Natriumsulfat, Veränderungen der Selektivität u. a. m. In Anbetracht unserer mangelhaften Kenntnisse des Baues und der Funktionsweise der Proteine ist eine eingehende Diskussion dieser Ergebnisse nicht möglich. Doch sei im folgenden gezeigt, daß sich zwischen diesen und den Befunden anderer Forscher naheliegende Kombinationen aufstellen lassen, deren Berechtigung zwar noch aussteht, die aber anderseits als Anregungen sicher nicht ohne Interesse sind.

Die angezeigte Vermehrung der sauren und basischen Gruppen kann sowohl ein Hinweis auf eine gelockerte Struktur sein, wie ja ein Zusammenhang zwischen Hydrolyse, Koagulation und dem Auftreten neuer Gruppen seit langem bekannt ist, als auch als ein Anzeichen für eine Vermehrung der mehrsäurigen oder -basigen Aminosäuren im Molekül. Hierzu sei bemerkt, daß die Viskosität bei den Proteinen regelmäßig mit dem Molekulargewicht steigt, daß sie bei einsinniger Aufladung zunimmt, daß der Gehalt an auffindbarem Lysin, Arginin, Asparaginsäure, Glutaminsäure usw. im Albumin etwas höher ist als im Globulin, daß bei diesem aber der Tyrosin- und vor allem der Tryptophangehalt (und daher auch die Absorption) gesteigert ist. Demnach ist die zweite Alternative mit der ebenfalls bestehenden erhöhten Denaturierbarkeit und verminderten Stabilität weniger verträglich als die erste, und wir neigen zur Auffassung, daß die pathologischen Eiweißlörper sich durch eine losere Struktur (weniger Peptidbindungen, weniger seitliche Salz- oder Sulfhydrilbindungen[9]) auszeichnen, daß dieselbe durch Säure noch weiter geöffnet und dadurch den im Molekülinneren verborgenen, hydrophoben Gruppen Gelegenheit zur Aggregation mit anderen Molekülen geboten wird. Dies kann bereits in der sauren Lösung stattfinden, führt aber erst im isoelektrischen Punkt zur Ausflockung.

Als eine Stütze für diese Annahme können in gewisser Beziehung die Resultate von McFarlane (loc. cit.) angesehen werden. Dieser fand bei seinen Versuchen mit pathologischen Seris in der Ultrazentrifuge nicht nur Sedimentationskonstanten, die auf neue Molekulargewichte schließen ließen, sondern in manchen Seris auch gleichmäßige Verringerungen aller auftretenden Sedimentationsgeschwindigkeiten, „was vermuten läßt, daß ein gemeinsamer Faktor die Sedimentation aller Fraktionen abnormal herabsetzt".

Die durch die Absorptionsmessungen angezeigte Mannigfaltigkeit im Ausfall der Fraktionierung sowie, etwas weniger ausgeprägt, auch in den Absorptionskurven der Sera selbst, ist wohl auf eine stark wechselnde Polydispersität zurückzuführen. Auch diese wurde durch McFarlane in pathologischen Seris unmittelbar nachgewiesen oder konnte durch die Behandlung mit Ammonsulfat hervorgerufen oder verstärkt werden. Dieser Fall stellt eine Analogie zur Denaturierung durch Säure dar, wobei allerdings ein und dieselbe Probe gegen die beiden Agenzien verschieden widerstandsfähig sein kann (da es das einemal auf die Stabilität gegen hydrolytische Einflüsse, das anderemal gegen Dehydratation ankommt). Von diesem Gesichtspunkt aus würden die pathologischen Proteine den Übergang von den monodispersen zu den polydispersen darstellen. Ein Zusammenhang zwischen Polydispersität und Denaturierung wurde bereits von Sørensen, Svedberg u. a. vermutet.

Unter den vielen noch möglichen Betrachtungen sei zuletzt auf eine besonders bedeutungsvolle Beziehung hingewiesen. E. Waldschmidt-Leitz hat kürzlich nachgewiesen[10]), daß sich das Serum Krebskranker durch eine starke Verminderung der Sulfhydrylaktivität auszeichnet, d. h. daß die für Zystein, Glutathion u. a. charakteristischen Reaktionen abgeschwächt erscheinen.

---

[9]) Diese Auffassung steht dem von W. T. Astbury geschaffenen Begriff der „degenerierten" Eiweißkörper, mit entsprechendem Verlust an definierter Struktur (Anson, Mirsky, Pauling, Wrinch), nahe.

[10]) Waldschmidt-Leitz, Z. angew. Chem. **51**, 324 (1938).

Als Ursache dieser Erscheinung konnte die Anwesenheit eines besonderen, peptidspaltenden Enzyms wahrscheinlich gemacht werden, das z. B. oxydiertes Glutathion zu spalten vermag. Die genauere Untersuchung durch polarographische und präparative Methoden ergab, daß auch die Sera von Patienten, die an entzündlichen Prozessen erkrankt sind, eine Besonderheit aufweisen, und zwar eine Vermehrung der schwefelhaltigen Eiweißabbauprodukte nach dem Enteiweißen mit Sulfosalizylsäure. Eine Fortsetzung der enzymatischen Untersuchungen wird wohl eine genauere Deutung unserer Befunde ermöglichen und die Zwischenstellung der pathologischen Proteine besser klären. Als eine Bestärkung in dieser Erwartung betrachten wir bereits die auffallende Tatsache, daß auch Waldschmidt-Leitz im Serum Schwangerer Abweichungen von der Norm gefunden hat, die ebenso wie unsere Befunde diese Sera als „übernormal" erscheinen lassen.

Ich möchte diese Ausführungen mit dem Bemerken schließen, daß wir unsere Aufgabe bei diesen Arbeiten weniger darin gesehen haben, bestimmte Tatsachen oder Einzelheiten festzustellen und weitgehendst zu verfolgen, als vielmehr die allgemeinen Möglichkeiten des hier beschrittenen Weges zur Charakterisierung pathologischer Serumeiweißkörper aufzuzeigen.

Beitrag zur Kenntnis der Kationenwirkung an Grenzflächen von azidoidem Charakter.

Von F. Seelich. (Eingegangen im September 1938)

(Aus dem Institut für physikochemische Medizin der Universität Kiel.)

An einer großen Zahl biologischer Systeme werden bekanntlich spezifische Wirkungen der Kationen beobachtet, die man in erster Annäherung dahin charakterisieren kann, daß die einwertigen Kationen quellend, hydratisierend wirken, während mehrwertige Kationen den entgegengesetzten Effekt, nämlich Entquellung, Dehydratation hervorrufen. Dabei wirken die mehrwertigen Kationen in wesentlich geringeren Konzentrationen wie die einwertigen. Eine analoge Wirksamkeit der Kationen wurde an verschiedenen nichtbiologischen Systemen kolloider Zustandsform beobachtet.

Alle diese Systeme sind mehrphasig, und es bildet die Phasengrenzfläche den Reaktionsort jener Reaktionen, welche die erwähnten Zustandsänderungen wie Schrumpfung, Quellung bzw. Fällung oder Peptisierung auslösen. Ein beliebiges zweiphasiges System wird aber dann die Tendenz haben, das Ausmaß seiner Grenzfläche zu verkleinern (durch Schrumpfung bzw. Fällung), wenn es an der Phasengrenzfläche zu einer Erhöhung der freien Grenzflächenenergie kommt; umgekehrt wird eine Abnahme der freien Grenzflächenenergie den Gleichgewichtszustand im Sinne einer Vergrößerung der Grenzfläche (Quellung, Peptisierung) beeinflussen. In einem zweiphasigen System mit den Phasen *A* und *B*, wovon *A* Wasser oder eine wässerige Lösung sein soll und *B* eine nichtwässerige Flüssigkeit oder eine feste Substanz, ist eine Änderung der freien Grenzflächenenergie gleichbedeutend mit einer Änderung der Hydratation der Grenzschicht, in dem Sinne, daß eine Abnahme der freien Grenzflächenenergie eine Hydratationszunahme und eine Erhöhung eine Hydratationsabnahme beinhaltet[1]).

Die freie Grenzflächenenergie wird um so niedriger sein, je geringer die für die Bildung der Grenzfläche notwendige Arbeit ist. Diese Arbeit, die als Transport der jeweiligen Moleküle vom Innern der Phasen *A* und *B* an die Phasengrenze aufgefaßt werden kann, wird um so geringer sein, je größer die Affinität der Moleküle der Phase *A* zu denen der Phase *B* ist, d. h. wenn die eine Phase eine wässerige ist, je stärker die Hydratationskräfte sind. Diese Beziehung gilt auch dann, wenn die Phasengrenzfläche aus einer dritten Molekülart gebildet wird. Eine dritte Molekülart wird sich nur dann an der Phasengrenzfläche anlagern können, wenn durch deren Anlagerung die für die Bildung der Phasengrenze notwendige Arbeit vermindert wird — nur dann, wenn dieser Stoff in der Lage ist, die bei Kontakt der Moleküle von *A* und *B* nicht mehr absättigbaren Kraftfelder (Restvalenzen) durch sein Dazwischenschalten weiter zu reduzieren. Ein solcher Stoff *C* (an der Phasengrenze) erhöht die Benetzbarkeit der nichtwässerigen Phase, d. h. er bewirkt, indem er die freie Grenzflächenenergie erniedrigt, eine Hydratationszunahme der Grenzschicht.

Durch die Messung von Grenzflächenspannungen an derartigen Systemen ist man also in der Lage, relative Werte für die Hydratation einer Grenzschicht zu erhalten. Umgekehrt können Hydratationsänderungen ebenso wie Fällungs- bzw. Peptisationsvorgänge als Änderung der freien Grenzflächenenergie aufgefaßt werden, und

[1]) F. Seelich, Biochem. Z. **286**, 396 (1936).

es ist der Versuch berechtigt, die betreffenden Ionenwirkungen an zweiphasigen Modellsystemen mit Hilfe von Messungen der Grenzflächenspannung zu untersuchen.

Die Messungen wurden mit Hilfe des neuen Grenzflächen-Tensiometers nach Lecomte du Nouy durchgeführt, wobei ein Abreißen des Platinringes von der Grenzfläche vermieden wird und der Ring auch bei wiederholten Messungen an derselben Grenzfäche immer in der gleichen Phase verbleibt. (Mit Hilfe eines die Ringbewegung vergrößert anzeigenden Lichtstrahles wird der „Überdehnungspunkt" festgestellt[2]).

Von den Versuchsresultaten sollen nur einige kurz referiert werden: Wässerige Lösungen anorganischer Neutralsalze zeigen an der Grenzfläche gegen eine flüssige, nichtwässerige Phase (z. B. Paraffinöl oder Benzol) ausnahmslos eine niedrigere Gleichgewichtsspannung (statistische Grenzflächenspannung), als auf Grund der Erhöhung der Oberflächenspannung gegen Luft durch diese Salze (auf Grund der Erhöhung des Binnendruckes der Lösung) zu erwarten wäre. Trotz der bei höheren Salzkonzentrationen absolut höher liegenden Werte ist aus der Lage und Neigung der Spannungs-Zeitkurven ersichtlich, daß eine positive Adsorption eintritt, wobei die Salze mit zweiwertigen Kationen grenzflächenaktiver sind als die mit einwertigen.

Es zeigte sich weiter eine starke Abhängigkeit der Kationenwirkung vom p_H der wässerigen Phase, so daß vorerst der Einfluß von p_H-Änderungen auf die Grenzflächenspannung an der Grenzfläche gegen eine große Zahl nichtwässeriger Flüssigkeiten untersucht wurde. Zur Vermeidung weiterer unbekannter Faktoren wurden als nichtwässerige Phase keine Pufferlösungen verwendet, sondern reinste Lösungen von HCl und von möglichst karbonatfreiem NaOH. Dabei konnte festgestellt werden, daß NaOH ausnahmslos eine

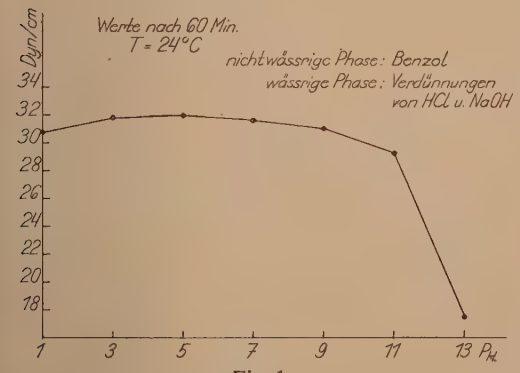


Fig. 1

[2]) Seelich, loc. cit.

Senkung der Grenzflächenspannung bewirkt, die bei höheren p_H-Werten sehr beträchtlich werden kann. Fig. 1 zeigt eine derartige Versuchsreihe an der Grenzfläche gegen reinstes Benzol. Das Maximum der Grenzflächenspannung liegt bei einem p_H von 5. Höhere Konzentrationen an HCl bewirken ebenfalls einen wenn auch geringeren Abfall der Grenzflächenspannung. An der Oberfläche gegen Luft erhöht NaOH ebenso wie HCl die Oberflächenspannung.

Wir halten es für wahrscheinlich, daß H'- und OH'-Ionen, da dieselben ja an verschiedenen festen Grenzflächen adsorbiert werden, auch an der Grenzfläche gegen verschiedene wässerige Lösungen unter Senkung der Grenzflächenspannung angereichert werden. Dabei ist das OH-Ion grenzflächenaktiver als das H-Ion, und es bestätigt sich die bereits vor längerer Zeit von Michaelis[3]) ausgesprochene Vermutung, daß die an so verschiedenartigen Grenzflächen — ja sogar an Luftblasen — auftretende negative Ladung in einer bevorzugten Adsorption der OH-Ionen begründet ist.

Man kann also annehmen, daß an chemisch indifferenten Grenzflächen bei neutraler oder alkalischer Reaktion OH'-Ionen fest adsorbiert sind, denen eine Schicht mehr oder weniger beweglicher H-Ionen gegenübersteht, welche in gegebenem Fall durch andere Kationen ersetzt werden können. Ein derartiger Austausch ist nur unter Senkung der freien Grenzflächenenergie möglich und kann daher mit Hilfe von Messungen der Grenzflächenspannung verfolgt werden.

Anorganische Neutralsalze bewirken bei alkalischer Reaktion der wässerigen Phase eine ganz erhebliche Senkung der Grenzflächenspannung an sämtlichen von uns untersuchten Systemen. (Die betreffenden Versuche wurden auf Grenzflächen von „azidoidem" Charakter beschränkt. Nichtwässerige Flüssigkeiten von ausgesprochen basischem Charakter kamen vorderhand nicht zur Verwendung. An derartigen Grenzflächen ist eine spezifische Grenzflächenaktivität der Anionen zu erwarten.)

Den stärksten Kationeneffekt beobachtet man an Grenzflächen, welche mit einer wasserunlöslichen organischen Säure besetzt sind. Fig. 2 zeigt einen derartigen Effekt an der Grenzfläche von ölsäurehaltigem Paraffinöl gegen Lösungen von NaCl und $CaCl_2$ in den physiologischen Konzentrationen, bei konstanter Konzentration an $NaHCO_3$. In einem solchen System bestimmt

[3]) L. Michaelis, Die Wasserstoffionen-Konzentration (Berlin 1922), 208.

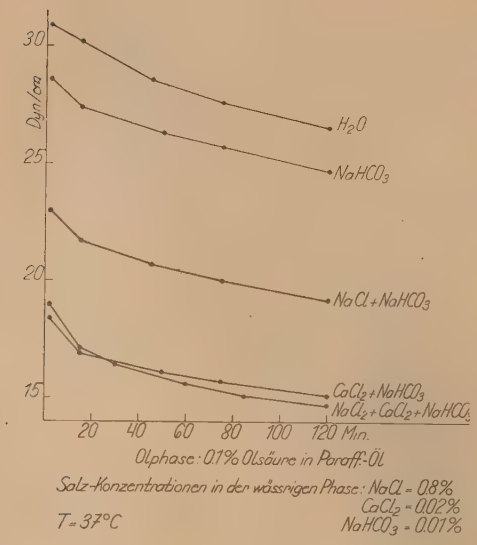


Fig. 2

das $CaCl_2$, obwohl dessen Konzentration molar gerechnet nur ungefähr $^1/_{80}$ der NaCl-Konzentration beträgt, die Größenordnung der Spannungssenkung, und wir kommen zu dem unerwarteten Ergebnis, daß Ca-Oleat wesentlich grenzflächenaktiver ist als Na-Oleat. Bei nachträglichem Zusatz von $CaCl_2$ zu einem NaCl-Fettsäure-System kommt es zu einem permutoiden Austausch der H·- bzw. Na·-Ionen durch Ca··-Ionen. Besonders deutlich ist dieses Verhalten an Mischungen wässeriger Lösungen von NaCl und $CaCl_2$ ersichtlich (Fig. 3).

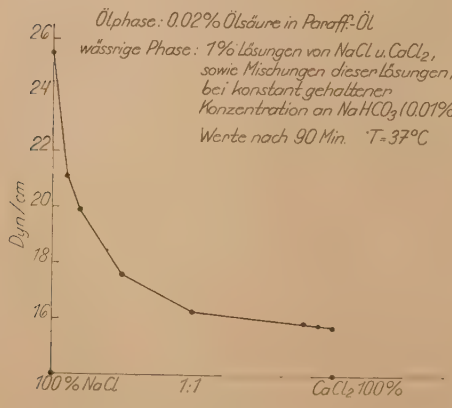


Fig. 3

Diese und analoge Versuche mit anderen zweiwertigen Salzen machen wahrscheinlich, daß es auch an Grenzflächen biologischer Systeme unter Salzbildung zur vorwiegenden Bindung mehrwertiger Kationen kommt. Für die Beurteilung biologischer Neutralsalzeffekte muß darauf Rücksicht genommen werden, daß auch nach Behandlung der Versuchsobjekte mit Ca-freien Lösungen die Grenzschicht vorwiegend aus Salzen des Kalziums oder anderer zweiwertiger Ionen bestehen dürfte. Modellversuche für derartige biologische Ionenwirkungen müssen deshalb an analogen Grenzflächen, unter Ausschaltung des primären Effektes der Salzbildung, unternommen werden. Man kann diese Versuchsbedingung z. B. durch Lösung von festem Ca-Oleat in der nichtwässerigen Phase erreichen. An einer derartigen mit Ca-Oleat besetzten Grenzfläche wirkt die Erhöhung der Ca··-Konzentration in der wässerigen Phase nicht mehr spannungssenkend, sondern spannungssteigernd (s. Fig. 4 und 5).

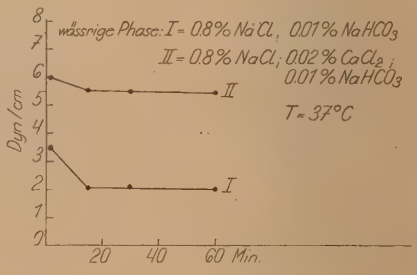


Fig. 4

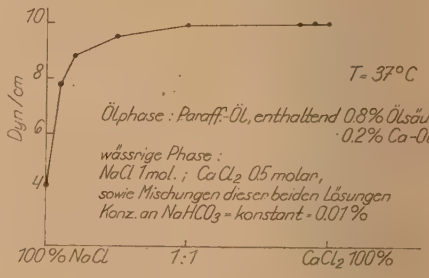


Fig. 5

Die Versuchsanordnung ist, was die wässerige Phase anbelangt, dieselbe wie in Fig. 2 und 3. Da, wie eingangs angeführt wurde, eine Spannungssteigerung gleichbedeutend ist mit einer Hydratationsabnahme, so finden wir die dehydratisierende, schrumpfende Wirkung des Kalziums am Modellsystem wieder. Die Ursache dieses Effektes liegt unserer Ansicht nach in der Zurückdrängung der Dissoziation des Ca-Oleates der Grenzschicht durch die Ca-Ionen der Lösung. (Da das Ca-Oleat sicherlich nur wenig dissoziiert ist, genügt eine geringe Änderung der Ca··-Kon-

zentration in der wässerigen Phase, um die Dissoziation der Grenzschicht zu beeinflussen. Anderseits ist die Hydratation der Grenzschicht und damit die freie Grenzflächenenergie in hohem Maße von der Dissoziation abhängig, da die Oleat-Ionen wesentlich stärker hydratisiert sind, als das undissoziierte Salz.)

Bei Konstanthaltung der Konzentration an $CaCl_2$ findet man an der Grenzschicht gegen eine derartige Ca-Oleat-haltige Ölphase mit steigender NaCl-Konzentration eine Abnahme der Grenzflächenspannung, was wir auf eine Beeinflussung der Aktivität der Ca-Ionen der wässerigen Phase durch das NaCl zurückführen. Dieser Spannungsabnahme am Modellsystem entspricht eine Hydratationszunahme am biologischen Objekt, wie sie z. B. von Mc Cutcheon und Lucké an Arbacia-Eiern beobachtet wurde[4]).

Es war also möglich, eine Reihe der an biologischen Systemen beobachteten Kationeneffekte auch an Modellsystemen wiederzufinden.

Da Änderungen der Ionenkonzentration bzw. Aktivität in einem gegebenen zweiphasigen System sich auf die freie Grenzflächenenergie auswirken, kann, wie wir kurz ausführen wollen, durch derartige Änderungen die Adsorption dritter Stoffe beeinflußt, bzw. gesteuert werden.

Die Adsorbierbarkeit eines beliebigen Stoffes ist bestimmt durch die Abnahme der freien Grenzflächenenergie durch dessen Adsorption. Diese Abnahme wird um so größer sein, je höher die freie Grenzflächenenergie vor der Adsorption ist, und umgekehrt, um so kleiner, je geringer die freie Grenzflächenenergie an der für die Adsorption in Betracht kommenden Grenzfläche ist (je stärker die Hydratation dieser Grenzfläche ist). Geringe Änderungen z. B. der $Ca^{\cdot\cdot}$-Konzentration können, da sie, wie erwähnt, die freie Grenzflächenenergie wesentlich beeinflussen, für die Adsorption bestimmter Stoffe (z. B. von Glukose) maßgebend sein. Wir vermuten, daß bei einer Reihe biologischer Reaktionen, deren Reaktionsort Phasengrenzen sind, der bereits seit längerer Zeit bekannte Einfluß bestimmter Elektrolyte, an erster Stelle des Ca-Ions, auf der erwähnten Adsorptionssteuerung beruht.

Wie bereits erwähnt wurde, sind derartige Kationenwirkungen keineswegs an das Vorhandensein höherer Fettsäuren gebunden, sondern sind — wenn auch in schwächerem Maße — auch an anderen negativen Grenzflächen nachweisbar; die Effekte sind um so deutlicher, je größer der Überschuß an OH'-Ionen ist. Unternimmt man den Versuch, auf Grund der angeführten und ähnlicher Versuche zu einer allgemeinen Theorie der Ionenwirkungen zu kommen, so ergeben sich die folgenden Bedingungen für Grenzflächen von azidoidem Charakter:

1. Geringste Mengen an Salzen der Alkalien und Erdalkalien bewirken durch Austausch der H-Ionen durch die Kationen der betreffenden Salze unter Hydratationssteigerung eine Senkung der freien Grenzflächenenergie und damit eine Stabilisierung des zweiphasigen Systems. Dabei steigt die Wirksamkeit der Kationen mit ihrer Wertigkeit; mit steigender Wertigkeit sinkt jedoch die für die Stabilisierung optimale Salzmenge bzw. Konzentration.

2. Bei höheren Salzkonzentrationen der wässerigen Lösuug ist die Dissoziation der die Grenzschicht bildenden salzartigen Verbindung — und damit die freie Grenzflächenenergie — abhängig von der Aktivität des „dominierenden", grenzflächenaktivsten Kations der wässerigen Phase. Auf dem Wege der Dissoziations-Zurückdrängung der betreffenden salzartigen Verbindung an der Phasengrenze bewirkt eine Konzentrationserhöhung bzw. eine Aktivitätssteigerung des entsprechenden Kations in der wässerigen Phase eine Erhöhung der freien Grenzflächenenergie (Dehydratation) und damit eine Labilisierung des Systems.

Es dürfte von Interesse sein, daß uns unsere Messungen der Grenzflächenspannung zu jener Beziehung führen, welche von Wo. Ostwald[5]) für die Fällung schwach solvatisierter Sole aufgefunden wurde: zu der Abhängigkeit der Elektrolytwirkung von der Aktivität des „dominierenden" Ions.

Da sich jedoch unsere Überlegungen nicht auf die Flockung, sondern auf die freie Grenzflächenenergie beziehen, gelten sie auch für das Bereich starker Solvatation, bei welcher der komplexere Vorgang der Flockung nicht eintritt, bzw. unter anderen Bedingungen erfolgt, als bei schwach solvatisierten Grenzschichten. Unseren Beobachtungen analoge Ergebnisse dürften voraussichtlich dann erhalten werden, wenn man an Stelle von ζ-Potentialen, Phasengrenzpotentiale messen würde.

Inwieweit unseren Überlegungen allgemeine Gültigkeit zukommt, werden allerdings erst systematische Untersuchungen an zahlreichen Systemen sowie deren quantitative Auswertung erweisen können.

[4]) M. Mc Cutcheon und B. Lucké, Physiol. Rev. **12**, 68 (1932).

[5]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **73**, 301 (1935).

Ergebnisse und Anwendung der Tieftemperatur-Forschung [Kryolyse]*) auf Kolloide.

Von Luise Holzapfel. (Eingegangen am 2. Oktober 1938)

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

Frierversuche in Verbindung mit einer Enzymwirkung hatten sich ursprünglich auf die Feststellung der Tatsache beschränkt, daß Enzyme der Einwirkung tiefer Temperaturen widerstehen können und fähig sind, erneut als Katalysatoren zu wirken, sobald die Temperatur und die übrigen Vorbedingungen wieder normal geworden sind.

F. F. Nord (1) und Mitarbeiter hatten nun die eigenartige Beobachtung gemacht, daß gefrorene gewesene und wieder aufgetaute Zymaselösungen nicht nur der Einwirkung des Frostes zu widerstehen vermochten, sondern darüber hinaus eine erhebliche Wirksamkeitssteigerung aufwiesen. Die gleichzeitig ausgeführten Messungen der Oberflächenspannung bzw. Viskosität dieser Lösungen wiesen einen Anstieg der Oberflächenspannung und ein Sinken der Viskosität auf.

Diese Feststellungen bildeten die Grundlage einer von F. F. Nord (1) und Mitarbeitern seit etwa 10 Jahren durchgeführten systematischen Untersuchung der Frostwirkung auf Lösungen, insbesondere kolloider Eiweißkörper, deren umfangreiches experimentelles Material es nunmehr gestattet, Schlüsse aus dem Mechanismus des Zustandekommens der Frostwirkung zu ziehen, die für Aufbau und Wirkungsweise biologisch wichtiger Kolloide in Lösungen von grundlegender Bedeutung sind.

Die begrenzte Halbarkeit einer Zymaselösung ließ es wünschenswert erscheinen, die Untersuchungen des Gefriereffektes mit kolloidchemisch verwandten aber beständigeren Lösungen auszuführen. Auch erwies es sich als vorteilhaft, die Beobachtungen durch die gleichzeitige Anwendung verschiedener Meßmethoden zu kontrollieren. Infolgedessen sind fast alle Untersuchungsergebnisse durch mindestens zwei, häufig noch mehr Methoden sichergestellt.

Als Substrate der Messungen dienten: Eialbuminlösungen, Gelatinelösungen, Gummiarabikumlösungen, Lösungen von Saponin, Metacholesterin, Myosin, Natriumoleatlösung, Kaseinlösungen, sowie schließlich Lösungen von sog. Modelleiweißkörpern wie Polyacrylsäure und ihre Ester, ferner Polyvinylalkohol und Polymetacrylsäureamid. Die in verschiedenen Konzentrationen in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchten Kolloide wurden im allgemeinen der Frostwirkung bei verschiedener Frierdauer Temperaturen zwischen —1° und —180° ausgesetzt.

Als Beispiel einer dieser konsequent durchgeführten Untersuchungsreihen sei die Tabelle I aufgeführt, die eine Übersicht über die von verschiedenen Mitarbeitern mit verschiedenen Methoden an Eialbuminlösungen ausgeführten Versuche zeigt.

Tabelle I.
Kältewirkung auf Eialbuminlösungen verschiedener Konzentrationen.

	Konz. Proz.	Diffusionskoeffizient	Interferometerwerte	Viskosität bei 22°	Kataphoretische Wanderungsgeschw.
ungefroren	2	0,1991	110	1,092	
gefroren	2	0,1900	105	1,090	
ungefroren	1	0,1249	136	1,035	3,2 kathodisch
gefroren	1	0,1723	150	1,040	6,9 kathodisch
ungefroren	0,1	—	—	1,002	1,8 kathodisch
gefroren	0,1	—	—	1,005	3,0 kathodisch

Hierzu ist noch zu bemerken, daß die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse in stärkstem Maße von der Herstellung und Behandlung der Ausgangslösung abhängig ist: nur gleichartig hergestellte Lösungen, wobei auch das Alter derselben zu berücksichtigen ist, können untereinander verglichen werden. Die ursprüngliche Nichtberücksichtigung dieser Tatsache ergab teilweise unterschiedliche Versuchsergebnisse.

(Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit wurde nach Bendien und Janssen mit Bourton'scher Zelle gemessen, die Viskositäten

*) Unter „Kryolyse" ist nach F. F. Nord die systematische Anwendung verschiedener Frosttemperaturen und Friergeschwindigkeiten, erforderlichenfalls auch wiederholt, auf verschiedene Substrate zu verstehen.

im Ostwald-Viskosimeter, die Leitfähigkeit nach Kohlrausch. Die Diffusionskonstanten wurden nach dem Verfahren von Northrop und Anson (2) mit Hilfe einer Diffusionszelle bestimmt.)

Der Vergleich der Versuchsergebnisse untereinander läßt deutlich erkennen, daß unter der Einwirkung der Kälte eine Zustandsänderung der Lösung eintritt, und zwar unterschiedlich für höhere und niedere Konzentrationen: Diffusionskoeffizienten, Interferometerwerte und Viskosität nehmen bei höherer Konzentration ab, bei niederer einschließlich der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit zu.

Diese Ergebnisse sind an zahlreichen anderen Lösungen zum Teil mit den gleichen, zum Teil mit zusätzlichen Methoden geprüft worden. Aus Tabelle IIa und b geht hervor, daß die spezifischen Leitfähigkeiten sich sämtlich erhöhen für alle hier aufgeführten verdünnten Lösungen, während die konzentrierten Lösungen eine Verminderung der Leitfähigkeit zeigen, ausgenommen die 2proz. Eialbuminlösung (Tab. IIb), die eine Erhöhung der Leitfähigkeit aufweist, was sich zwangsläufig daraus erklärt, daß diese Lösung im Gegensatz zu den in Tabelle IIa aufgeführten verdünnteren Lösungen unterschiedlich hergestellt war.

Tabelle IIa. Spezifische Leitfähigkeit von gefrorenen und ungefrorenen Eialbumin-, Gelatine-, Gummiarabicum- und Natriumoleat-Lösungen bei 22°.

Konzentration der Lösung in Proz.		Ungefroren	2 Stunden bei —18° gefroren	48 Stunden bei —18° gefroren	2 Stunden bei —79° gefroren	2 Stunden bei —180° gefroren
Eialbumin	0,01	$1{,}103 \cdot 10^{-5}$	$1{,}480 \cdot 10^{-5}$	$1{,}863 \cdot 10^{-5}$	$1{,}125 \cdot 10^{-5}$	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$
Eialbumin	0,1	$1{,}110 \cdot 10^{-5}$	$1{,}016 \cdot 10^{-4}$	$1{,}110 \cdot 10^{-5}$	$8{,}589 \cdot 10^{-5}$	$8{,}589 \cdot 10^{-5}$
Gelatine	0,5	$8{,}192 \cdot 10^{-5}$	—	$8{,}192 \cdot 10^{-5}$	—	$7{,}946 \cdot 10^{-5}$
Gummi	0,01	$1{,}081 \cdot 10^{-5}$	—	$4{,}307 \cdot 10^{-5}$	$1{,}182 \cdot 10^{-5}$	$1{,}182 \cdot 10^{-5}$
Gummi	0,1	$2{,}681 \cdot 10^{-5}$	—	—	$2{,}381 \cdot 10^{-5}$	$2{,}381 \cdot 10^{-5}$
Natriumoleat	0,001	$8{,}609 \cdot 10^{-6}$	$1{,}058 \cdot 10^{-5}$	$7{,}403 \cdot 10^{-5}$	—	$7{,}403 \cdot 10^{-5}$
Natriumoleat	0,1	$1{,}699 \cdot 10^{-4}$	—	$1{,}122 \cdot 10^{-4}$	$1{,}122 \cdot 10^{-4}$	$1{,}122 \cdot 10^{-4}$

Tabelle IIb. Spezifische Leitfähigkeit von gefrorenen und ungefrorenen 2proz. Eialbumin-, Gummiarabicum-, Saponin-, Natriumoleat-Lösungen bzw. den damit hergestellten Emulsionen bei 18°.

	Ungefroren	2 Stunden gefroren bei —18°	2 Stunden bei —79°
Eialbumin	$1{,}977 \cdot 10^{-3}$	$2{,}000 \cdot 10^{-3}$	$2{,}142 \cdot 10^{-3}$
Emulsion	$1{,}191 \cdot 10^{-3}$	$1{,}989 \cdot 10^{-3}$	$2{,}102 \cdot 10^{-3}$
Gummiarabikum	$3{,}484 \cdot 10^{-4}$	$3{,}424 \cdot 10^{-4}$	$3{,}208 \cdot 10^{-4}$
Emulsion	$3{,}444 \cdot 10^{-4}$	$3{,}362 \cdot 10^{-4}$	$3{,}405 \cdot 10^{-4}$
Saponin	$5{,}795 \cdot 10^{-4}$	$5{,}370 \cdot 10^{-4}$	$5{,}641 \cdot 10^{-4}$
Emulsion	$5{,}793 \cdot 10^{-4}$	$5{,}672 \cdot 10^{-4}$	$5{,}432 \cdot 10^{-4}$
Natriumoleat	$1{,}360 \cdot 10^{-3}$	$1{,}310 \cdot 10^{-3}$	$1{,}245 \cdot 10^{-3}$
Emulsion	$1{,}066 \cdot 10^{-3}$	$1{,}068 \cdot 10^{-3}$	$9{,}845 \cdot 10^{-4}$

Diese Versuchsergebnisse führten nun zu der Annahme, daß es sich bei den höher konzentrierten Lösungen um einen Aggregationseffekt unter dem Einfluß des Frostes handelt, bei den niedrigen Konzentrationen um einen Desaggregationseffekt, denn eine Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit bzw. kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit ließ auf eine Teilchenverkleinerung schließen, eine Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit jedoch auf eine Teilchenvergrößerung. Aus den Untersuchungen von Nordenson (4) ist fernerhin bekannt, daß die Leitfähigkeiten disperser Systeme, in denen sich die gleiche Stoffmenge in verschieden disperser Verteilung befindet, umgekehrt wie die Quadrate der Teilchenradien verhalten. Die Leitfähigkeit selbst rührt von den höchst dispersen Teilen des Kolloids her. Eine Zunahme der Leitfähigkeit gefroren gewesener Lösungen wäre also auch in diesem Fall mit einer Teilchenverkleinerung, eine Abnahme mit einer Teilchenvergrößerung zu erklären.

Ein eindeutiger Beweis für diese Annahme sind die Versuche, in denen die Gasaufzehrung der gefrorenen bzw. ungefrorenen Lösungen bestimmt wurde (Tab. III).

(Die Bestimmung der Gasaufzehrung erfolgte in einem von Cassuto angegebenen Apparat (5).

Tabelle III. Äthylenaufzehrung in Kubikzentimeter.

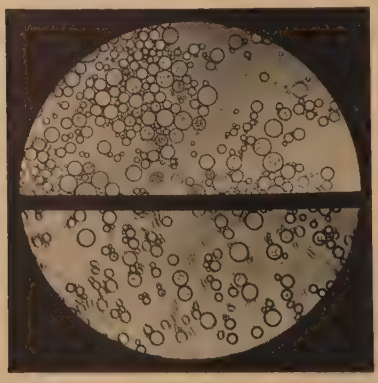
Lösung		Ungefroren	2 Stunden gefroren bei —18°	bei —79°
Natriumoleat	0,1 Proz.	9,68	10,08	—
Saponin	0,1 Proz.	9,76	—	11,68
Eialbumin	2 Proz.	10,6	9,87	9,58
„	1 Proz.	8,16	8,56	8,33
„	0,01 Proz.	8,65	9,30	9,91
„	0,001 Proz.	11,24	11,21	11,20
Metacholesterin	0,01 Proz.	5,42	6,83	8,66

Es zeigte sich, daß die aus zahlreichen Einzelmessungen gewonnenen Mittelwerte der von der Lösung aufgenommenen Gasmenge bei gefrorenen Lösungen im Konzentrationsbereich 0,01 bis 1 Proz. erheblich größer waren, als die an ungefrorenen Lösungen gemessenen. Die Gasaufzehrung der 2proz. Eialbuminlösung nahm dagegen unter den gleichen Versuchsbedingungen erheblich ab. Es dürfte kaum einem Zweifel unterliegen, daß die Tatsache einer erhöhten Gasaufnahme im Falle der gefroren gewesenen Kolloide auf eine Verkleinerung des Teilchenradius und dementsprechend Vergrößerung der Oberfläche schließen läßt, unabhängig davon, ob ein Teil des Gases an der Grenzfläche der Teilchen adsorbiert wurde oder permutoid eingedrungen ist, zumal der eigentlich lösende Raum sich auf keinen Fall vergrößert haben dürfte.

Die Versuchsgase Äthylen und Azetylen waren mit Rücksicht auf die Tatsache ausgesucht worden, daß sie die Zellpermeabilität beträchtlich beeinflussen.

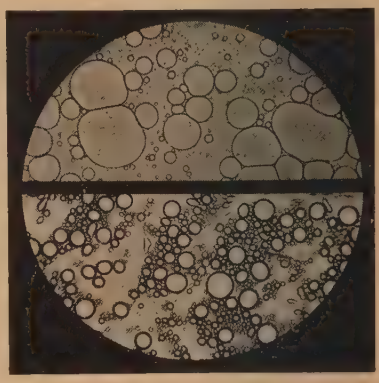
Die Mikrophotogramme Fig. 1 bis 3 geben die verschiedenen Arten der Frostwirkung in sehr anschaulicher Weise wieder. Fig. 1 zeigt bei einer mit gefrorenem bzw. ungefrorenem Emulgator hergestellten Emulsion einer 1proz. Natriumoleatlösung keinen Frosteffekt im Gegensatz zu Fig. 2 einer Ölemulsion aus ungefrorenem bzw. gefroren gewesenem konzentriertem Eialbumin hergestellt, die einen deutlichen Aggregations-

1 proz. Natriumoleatlösung: ungefroren



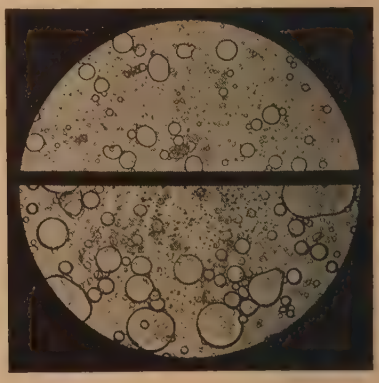
1 proz. Natriumoleatlösung: gefroren
Fig. 1

Eialbumin: ungefroren



Eialbumin: gefroren
Fig. 2

Saponin: ungefroren



Saponin: gefroren
Fig. 3

effekt zeigt, und Fig. 3 einer Ölemulsion aus einer ungefrorenen bzw. gefroren gewesenen verdünnten Saponinlösung hergestellt, die einen sichtbaren Desaggregationseffekt aufweist. Nachdem somit die Tatsache der Teilchenvergrößerung bzw. Teilchenverkleinerung unter dem Einfluß von Gefriertemperaturen auf Grund der angeführten Versuchsergebnisse feststand, erhob sich die Frage nach der Ursache dieser eigenartigen Erscheinung, daß die wässerigen Lösungen hoher Kolloidkonzentration einen Aggregations-, die niederer Konzentration aber einen Desaggregationseffekt zeigten.

Bei der Variation des Lösungsmittels hatte sich ergeben, daß dem Einfluß des Lösungsmittels auf die Kolloide hinsichtlich des Gefriereffektes eine besondere Bedeutung zukommt. Wir (6) konnten feststellen, daß die Desaggregation nur nachweisbar ist, wenn ionisierbare Kolloide in polaren Lösungsmitteln vorliegen. Homöopolare Kolloide in nichtpolaren Lösungsmitteln ergaben nur bei höherer Konzentration Aggregation, bei niedrigen Konzentrationen war die Kryolyse unwirksam.

Die aggregierende Frostwirkung war je nach Art der untersuchten Lösungen nachweisbar reversibel, so u. a. bei Kaseinlösungen (7), ferner bei den synthetischen Modellköpern Hochpolymerer, wie Polyacrylsäure und ihrer Ester und Polyvinylalkohol. Der Nachweis der Frostwirkung bei den Lösungen, bei denen die Wiedereinstellung des Ausgangszustandes der ungefrorenen Lösung sehr schnell erfolgt, erwies sich als besonders schwierig, z. B. bei den homöopolaren Körpern wie Polyacrylsäureester in nichtpolaren Lösungsmitteln (Benzol, Toluol). Hier handelt es sich um sehr gute Lösungsmittel, bei denen die Wiedereinstellung des Ausgangszustandes sehr rasch erfolgt. Ob hier eine Kältewirkung statthat oder nicht, konnte jedoch mit Hilfe orientierender Lösungsspektren ermittelt werden, die ohne großen Zeitverlust unmittelbar nach dem Auftauen aufgenommen werden konnten (6).

Innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach dem Auftauen der gefrorenen Lösungen ergaben die Spektren eine völlige Übereinstimmung mit den ungefrorenen Lösungen, während jedoch unmittelbar nach dem Auftauen und Wiedereinstellung von Temperatur usw. eine deutliche Abweichung feststellbar war (Fig. 4).

Sehr aufschlußreich sind in diesem Zusammenhang die neuerdings von uns ausgeführten p_H-Bestimmungen gefrorener und ungefrorener Lösungen, bei denen der Gefriereffekt deutlich nachweisbar ist, und zwar, z. B. wie aus Tabelle IV ersichtlich, nähert sich die Lösung einem neutralen p_H-Wert für eine 2proz. Lösung, die bei anderen Meßmethoden einen Aggregationseffekt zeigt.

Tabelle IV.

p_H-Messungen*). 2 Proz. Polyacrylsäure in H_2O.

	ungefroren 20°	p_H 2,4			
I.	ungefroren	p_H 2,4			
	gefroren	p_H 2,6	nach	0	Minuten.
		p_H 2,55	nach	20	Minuten.
		p_H 2,53	nach	30	Minuten.
		p_H 2,51	nach	40	Minuten.
		p_H 2,40	nach	15	Stunden.
II.	ungefroren	p_H 2,4			
	gefroren	p_H 2,45	nach	0	Minuten.
		p_H 2,4	nach	3	Stunden.

*) Wir danken Frl. Pfyl, die in unserem Institut diese Messungen für uns ausführte.

Die bisher nicht nachweisbare Reversibilität (außer beim Glutin) des temperaturabhängigen Aggregationsgleichgewichtes hinderte verschiedene Forscher (8) im Gegensatz zu Mc Bain die Lösungen kolloider Eiweißkörper mit dem Verhalten von Seifenlösungen zu vergleichen, bei denen es sich bekanntlich um temperatur- und konzentrationsbedingte Gleichgewichtseinstellungen handelt (9). Wir sind auf Grund unserer eindeutigen Versuchsergebnisse überzeugt, daß

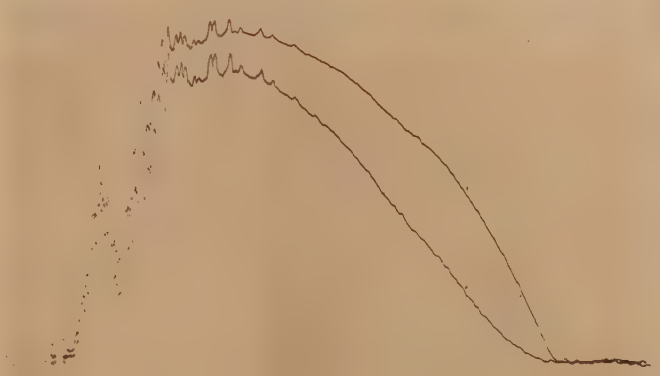


Fig. 4. Photometerkurven der Spektren einer 2proz. Polyacrylsäureäthylester—Benzol-Lösung: ungefroren und unmittelbar nach dem Auftauen.

es sich bei den untersuchten, gefroren gewesenen Kolloidlösungen um die verzögerte Einstellung von Aggregationsgleichgewichten handelt.

Nun ist das Aggregationsgleichgewicht hauptsächlich durch zwei Faktoren bedingt: durch die gegenseitige Abstoßung gleichgeladener Ionen und durch die gegenseitige Anziehung infolge van der Waals'scher Kräfte oder von Restvalenzen. Daß es sich bei der Aggregation-Desaggregation unter dem Einfluß des Frostes keinesfalls um hauptvalenzmäßige Bindung handeln kann, erscheint schon aus energetischen Gründen sicher.

Die nebenvalenzartigen oder kovalenzartigen Bindungen entstehen bevorzugt, wenn die Gruppen nicht ionisiert sind. Przyłęcki (10) machte auf diesen Zusammenhang bei den p_H-Kurven der Verbindungen Klupein-Nukleinsäure, Klupein-Amylose aufmerksam. Die bei der Abkühlung eintretende verminderte Ionisierung begünstigt also schon aus diesem Grunde den Aggregationseffekt, wie auch aus unseren p_H-Messungen eindeutig hervorgeht. In hochverdünnten Lösungen wirkt sich die verminderte Ionisierung prozentual geringer aus, dazu kommt die verminderte Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens der zahlenmäßig geringen und kleineren Kolloidteilchen. In diesen Lösungen ist also eine Aggregation unwahrscheinlich.

Besondere Berücksichtigung verdient auch der Einfluß der Gefriergeschwindigkeit auf die Lösungen.

Aus den grundlegenden Versuchen Planks (11) über den Einfluß der Gefriergeschwindigkeit auf tierische Gewebe ging bereits hervor, daß mit wachsender Gefriergeschwindigkeit die Wasserverteilung im ungefrorenen Objekt sich gegenüber dem frischen Zustand weniger verändert. F. F. Nord (1) und Mitarbeiter stellten nun fest, wie aus Tabelle V ersichtlich ist, daß bei hohen Gefriergeschwindigkeiten, wie bei einer Kältebehandlung mit flüssiger Luft (also ca. —180°) die Gefriereffekte teilweise geringer sind, gegenüber langsamerem Gefrieren, und zwar insbesondere bei verdünnten Lösungen. Während eine 5proz. Natriumoleatlösung keinen Unterschied zeigt, ist er bei geringen Konzentrationen durchaus beachtlich. Hier spielt die Schwarmbildung, die durch die geladenen Kolloidteilchen in einem polaren Lösungsmittel hervorgerufen wird, eine ausschlaggebende Rolle: Mit abnehmender Temperatur wird die (Dipol-)Schwarmbildung begünstigt, je langsamer die Abkühlung erfolgt, umsomehr wirkt sich die ordnende und richtende Kraft des Kolloidions aus, so daß die Moleküle

Tabelle V.

Einfluß der Gefriertemperatur (Gefriergeschwindigkeit) auf Kolloidlösungen.

Oberflächenspannung Dyn/cm bei 20°

Eialbuminlösung:				
Konz. (Proz.)	0,1	0,01	0,001	0,0001
ungefroren	54,7	62,8	70	70,9
bei —17°				
2 Stdn. gefroren	65	69,1	76	78,1
bei —180°				
2 Stdn. gefroren	61	68,4	74,9	77,4

Natriumoleatlösung:				
Konz. (Proz.)	5	0,1	0,01	0,001
ungefroren	52	30,5	36,1	39,9
bei —79°				
2 Stdn. gefroren	54	34,5	42,4	44
bei —180°				
2 Stdn. gefroren	54	34,1	41,1	42,5

Diffusionskoeffizienten

Eialbuminlösung:			
Konzentration (Proz.)	1	2	0,1
ungefroren	0,2114	0,2033	0,2935
bei —17° gefroren	0,1918	0,1986	0,1916
bei —79° gefroren	0,1994	0,2005	0,2216

des Lösungsmittels sich einem Ordnungszustand hohen Grades nähern, während bei rascher Abkühlung die statistische Verteilung vorherrscht. Im letzteren Fall wird eine Verglasung eintreten, während im ersteren eine Kristallisation begünstigt ist. Dieses kann nun zur Folge haben, daß durch einen Einbau der entsprechenden Gruppen des Kolloidteilchens in die Lösungsmittelkristalle eine Zerstörung der kolloiden Molekülkomplexe an den mit Nebenvalenzkräften gebundenen Stellen erfolgt, sofern es sich um geringe Bindungsenergien handelt. An einem durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Teilchen, dem eine große Stabilität zuzuschreiben ist, wäre eine solche Teilchenverkleinerung unwahrscheinlich, während anderseits auch einer Aggregation durch weniger intensive Kräfte keine besonderen Schwierigkeiten entgegenstehen.

Auch die aus der Silikatchemie bekannte Tatsache, daß die Glasbildung (zugunsten einer Kristallisation) um so mehr gestört wird, je kleiner der Radius der Ionen, d. h. je größer die Ladung/Oberfläche des Ions ist, steht in vollem Einklang mit den angeführten Versuchsergebnissen, da bei hochverdünnten wässerigen Lösungen unter Annahme einer völligen Dissoziation die Ladung/Teilchen außerordentlich groß ist.

Außer von Nord und Mitarbeitern konnten die Versuchsergebnisse auch von anderen Forschern an einer größeren Zahl gleichartiger Lösungen bestätigt werden, so u. a. an Peroxydase-,

Tyrosinase- (12) und Katalaselösungen (13), um nur einige zu nennen. Ferner ist besonders auffällig in diesem Zusammenhang die von Remesov (14) an Virussolen mit etwa 10 verschiedenen Virusarten beobachtete, zum Teil sehr hohe Wirksamkeitssteigerung durch vorheriges Gefrieren der Sole.

Wenn die Wirksamkeit der betr. Enzyme im Sinne der dualistischen Erklärung des Mechanismus der Enzymwirkung nach A. P. Mathews und T. H. Glenn (15) durch das Zusammenwirken von Trägersubstanz und aktiver Gruppe bedingt ist, so muß man im Zusammenhang mit den vorstehend ausgeführten Versuchsergebnissen annehmen, daß im Falle einer Desaggregation ein größeres Kolloidteilchen in zwei oder mehrere Teilchen zerfällt, die aber unter allen Umständen wieder aus Trägersubstanz und Wirkgruppe bestehen müssen; das zerkleinerte, ursprüngliche Kolloidteilchen setzte sich demnach aus mehreren gleichartig gebauten Teilchen zusammen. Entsprechende Schlußfolgerungen ergäben sich aus dem Aggregationseffekt. Weitgehend gestützt wird diese Annahme auch durch die Beobachtungen von G. Pyl (18) an Viruslösungen; Pyl schreibt wörtlich: „Die Infektiosität einer Lösung ist von der Verdünnungstemperatur reversibel abhängig. Es sind also Aggregate vorhanden, deren Teilchengröße je nach der vorgenommenen Temperaturänderung durch Aggregation bzw. Dispergierung entweder verkleinert oder vergrößert wird. Außer von der Temperatur ist die Teilchengröße der Aggregate von der Konzentration abhängig, so daß das Virus [Maul- und Klauenseuche-Virus] als konzentrations- und temperaturvariables Dispersoid zu bezeichnen ist*).

In einer früheren Veröffentlichung wiesen wir darauf hin, daß auf Grund unserer Versuchsergebnisse die Möglichkeit besteht, die Kältewirkung auf lyophile und lyophobe Biokolloide, Enzyme und Virussole weitgehend zu steuern durch Steigerung der Zahl bzw. Blockierung der aktiven Gruppen. Veranlassung zu dieser Annahme gaben uns u. a. unsere Versuche (6), in denen wir durch Herabsetzung des Dissoziationsgrades, z. B. durch Zusatz gleichioniger Elektrolyte, den Desaggregationseffekt völlig unterbinden konnten, andererseits konnten wir bei solchen Körpern, die unter normalen Bedingungen nur aggregieren, bei denen aber das Lösungsmittel unter gewissen Umständen scheinbar die Bildung von Ansolvosäuren im Sinne von Meerwein (16) bewirkt, einen vorübergehenden Desaggregationseffekt erhalten. Gestützt wurde dabei die Annahme der Bildung von Ansolvosäuren durch die Ermittlung eines verhältnismäßig stark sauren p_H-Wertes (ca. 4,9 für eine 2proz. Lösung von Polyacrylsäureäthylester in Äthanol). Auch ein Zusatz von neutralen, besonders aggregationsfähigen Kolloiden kann z. B. den Desaggregationseffekt ebenso vermindern wie eine erhöhte Friergeschwindigkeit (z. B. mit flüssiger Luft).

Zusammenfassend läßt sich also folgendes sagen:

Die insbesondere durch F. F. Nord und Mitarbeiter durchgeführten Untersuchungen der Frostwirkung auf die Lösungen organischer Kolloide haben ergeben, daß die Frostwirkung einen konzentrationsbedingten Aggregations- bzw. Desaggregationseffekt erzeugt.

Der Effekt ist zum Teil eindeutig reversibel (ausgenommen sind z. B. irreversible Zerstörung von Zellwänden usw.). Die Wiedereinstellung des Ausgangszustandes erfolgt je nach Art der Kolloidlösung in kürzeren oder längeren Zeiträumen.

Der Aggregationseffekt ist auf Restvalenzen oder van der Waals'sche Kräfte zurückzuführen (er kann u. a. durch besonders zur Assoziation neigende Molekülgruppen verstärkt werden).

Der Desaggregationseffekt wird durch elektrostatische und Dipolkräfte hervorgerufen (er kann durch Verminderung der Ionisierung der einzelnen Kolloidteilchen oder durch Zusatz aggregationsfähiger Kolloide herabgesetzt werden).

Bei den aggregierenden Lösungen ist die Verglasung der Kolloide begünstigt, bei den desaggregierenden die Kristallisation des Lösungsmittels.

*) Den Hinweis auf diese Arbeit verdanke ich Herrn Kausche.

Literatur.

1. Vgl. F. F. Nord, Erg. Enzymforschg **1**, 79 (1932); F. F. Nord, Nature (London) **120**, 82 (1927); F. F. Nord und O. M. v. Ranke-Abonyi, Science **75**, 54 (1932); F. F. Nord, O. M. v. Ranke-Abonyi und G. Weiss, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1148 (1932) und Z. Elektrochem. **38**, 632 (1932).
2. Northrop und Anson, J. gen. Physiol. **12**, 543 (1929).
3. Vgl. hierzu F. E. M. Lange und F. F. Nord, Biochem. Z. **278**, 181 (1935).
4. H. Nordenson, Kolloid-Z. **16**, 65 (1935).
5. Vgl. F. F. Nord, Erg. Enzymforschg **1**, 102 (1932); Ostwald-Luther, Physiko-Chemische Messungen (Leipzig 1925), 287.
6. Luise Holzapfel und F. F. Nord, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1217 (1938); Luise Holzapfel, Rom, Kongreßbericht (1938).
7. H. Leichter, G. Umbach, F. F. Nord, Biochem. Z. **291**, 191 (1937).

8. Wo. Pauli und E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide I (Wien 1929), 591.
9. Vgl. hierzu P. A. Thiessen, Fette u. Seifen **43**, 149 (1936).
10. Przyłęcki, Kolloid-Z. **83**, 68 (1938).
11. R. Plank, Ehrenbaum und Reuter, Z. ges. Kälteind. **23**, 37 (1916).
12. M. Gard, C. R. Acad. Sci. **194**, 1184 (1932).
13. I. Lehmann und E. Martensson, Skand. Arch. Physiol. **75**, 86 (1936).
14. Remesov, Bull. Biol. Med. exper. URSS. **3**, 606 (1937).
15. T. H. Glenn, J. biol. Chem. **9**, 51 (1911).
16. H. Meerwein und W. Burneleit, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1840 (1928); vgl. auch G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur (Stuttgart 1937).
17. Luise Holzapfel und F. F. Nord, Naturwiss. . **1938**.
18. G. Pyl, Z. f. Hygiene **114**, 501ff. (1933).

Diskussionsbemerkungen:

Kausche (Berlin-Dahlem): Die Aggregations-Desaggregations-Hypothese für Temperaturen bei Seren ist zuerst von Pyl diskutiert worden. Es muß für pflanzliche Seren darauf hingewiesen werden, daß der von Holzapfel und Nord gefundene Kryolyseeffekt der vorübergehenden Wirkungssteigerung vom Reinheitsgrad der gefrorenen Lösung abzuhängen scheint.

Schmidt (Marburg, L.): Ich möchte darauf hinweisen, daß beim Frieren und Wiederauftauen von Serumlösungen sich Schichten bilden, bei denen die Globuline sich auf dem Boden befinden, so daß auf diese Weise ein in der Serologie übliches Verfahren gegeben ist, gewisse Antikörper, wie z. B. Hämagglutinine, anzureichern. Gleichzeitig kommt es vielfach zu Veränderungen der Löslichkeit, und ich frage an, ob solche Löslichkeitsveränderungen auch in den Versuchen von Fräulein Holzapfel auftraten.

Lange (Erlangen): Ähnlich wie die hier beobachteten zeitlichen Änderungen von kolloiden Lösungen zeigen sich auch eigentümliche zeitliche Änderungen der Struktur der Oberflächen von ganz einfachen Salzlösungen (Alkalihalogenide), wie man an Hand von Messungen der Oberflächenpotentiale χ feststellen kann. Siehe Arbeit von O. Klein und E. Lange, Z. Elektrochem. **44**, Augustheft (1938).

Grünler (Dresden): Ähnliche Erscheinungen der Aktivitätssteigerung wurden bei Versuchen mit relativ hochgereinigten Emulsinlösungen (bei Prof. Helferich in Leipzig) beobachtet. Die Aktivitätssteigerung betrug bis zu 20 Proz. Die Lösungen wurden wenige Tage bei 0° aufbewahrt. Auf Grund einer stets eintretenden Ausflockung wurde als primäre Ursache der Aktivitätssteigerung lediglich eine Abscheidung inaktiver Begleitstoffe angenommen. Die Vorbehandlung des Enzympräparates dürfte eine wichtige Rolle spielen.

Albrecht (Dresden): Es wird darauf hingewiesen, daß die Konzentration der Elektrolyte in den kolloiden Systemen eine Rolle spielen wird. Als Beispiel wird berichtet, daß bei frischen Fällungen von Eisenoxydhydraten mit Ammoniak das Ausfrieren auf die Eigenschaften des Gels keinen Einfluß hat. Erst wenn ein großer Teil der Elektrolyte ausgewaschen wurde, sind die Gele nach dem Ausfrieren verändert, was zum Beispiel schon dadurch zum Ausdruck kommt, daß die nichtausgewaschenen Oxydhydrate nach dem Auftauen ihr Absetzvolumen nicht verändern, während die teilweise ausgewaschenen ihr Volumen sehr stark bis auf ein Zehntel des ursprünglichen vermindern.

Manegold (Dresden): Beim Gefrieren von Solen ist die Gefriergeschwindigkeit von größter Bedeutung. Bei großer Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises werden z. B. die Teilchen eines Eisenoxydsoles von den Eiskristallen mechanisch eingeschlossen und das Eis ist braun gefärbt, bei langsamer Kristallisationsgeschwindigkeit scheidet sich von der Gefäßwand ausgehend farbloses Eis aus, und das Sol konzentriert sich im Kern des Eiszylinders (gegebenenfalls kryohydratische Ausscheidung). Vgl. Tammann und Dreyer, Naturw. **22**, 613 (1934).

Lottermoser und Schmole (unveröffentlicht) beobachteten, daß weitgehend gereinigtes Eisenoxydsol (Dialyse) durch Ausfrieren irreversibel gefällt wird, während ein weniger gereinigtes Sol durch Ausfrieren nicht oder nur teilweise gefällt wird.

Holzapfel (Berlin) Schlußwort: Löslichkeitsänderungen nach Gefrierversuchen treten teilweise sehr stark in Erscheinung, so daß einzelne Kolloide scheinbar irreversibel koagulieren, und auch nach Tagen nicht wieder ganz in Lösung zu bringen sind. Anderseits gibt es Lösungen, die gegenüber den ungefrorenen eine verstärkte Tendenz zur Flockung zeigen. Wichtig ist bei allen Gefrierversuchen die Herstellung und Zusammensetzung der Ausgangslösung, wobei kleinste Abweichungen berücksichtigt werden müssen.

Über ein Viskosimeter zur Untersuchung von Strahlenwirkungen auf Sole.

Von Joachim Löbering und Konrad Staunig.

(Aus dem Chem. Institut der Universität und dem Röntgen-Institut Prof. Staunig in Innsbruck.)

(Eingegangen am 17. September 1938)

Strahlenwirkungen auf Sole sind schon vielfach beobachtet worden. Dabei waren Einflüsse in mehrfacher Hinsicht festzustellen. So untersuchen z. B. Fernau und Wo. Pauli[1]) neben dem Einfluß auf die Viskosität auch noch die Änderung der Leitfähigkeit und der Wasserstoffionenkonzentration. Man kann demnach von verschiedenen Seiten her Kenntnis über den Mechanismus der Einwirkung zu erlangen versuchen.

Speziell bei der Verfolgung des Strahleneinflusses durch Viskositätsmessungen taucht die Frage auf, ob das chemische Molekül als solches oder nur sein Lösungszustand ein anderer geworden ist. Diese Fragestellung ist bei den untersuchten Objekten eine besonders gefährliche; denn sie berührt ein stark umstrittenes Gebiet in der Chemie der Hochpolymeren. Man muß sich hier ja wohl erst darüber im klaren sein, welche Schlüsse man überhaupt aus einer Veränderung der Viskosität ziehen darf. Noch spezieller gefaßt: Ist die Viskosität bei Lösungen Hochpolymerer und erst recht bei Solen immer eine einfache Funktion des Molekulargewichtes oder wenigstens der Teilchengröße?

Solche Überlegungen sind nur dann möglich, wenn man — mindestens am untersuchten Objekt — den ganzen Komplex der verschiedenen Viskositätserscheinungen, die sich noch dazu oft gegenseitig überdecken (z. B. Strukturviskosität und Solthixotropie) genauestens kennt.

Man hat teilweise versucht, letztere beide und auch andere zu Anomalien führende Erscheinungen durch Anwendung sehr großer Verdünnung auszuschalten, um hierbei in den Bereich der Gültigkeit des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes zu kommen. Ein Problem wird man aber nicht lösen, indem man ihm aus dem Wege geht, sondern gerade dadurch, daß man es unter den verschiedensten Bedingungen anzutreffen versucht.

Die Untersuchung von Strahlenwirkungen auf Sole mit Hilfe von Viskositätsmessungen wird man also in einem solchen Gesichtswinkel zu betrachten haben. Dabei kann man feststellen, daß alle Ergebnisse in dieser Richtung nur qualitativ zu werten sind, solange nicht das Studium auf die Erscheinung der Strukturviskosität ausgedehnt ist.

Stellt man aber die Forderung nach einer in gewisser Beziehung quantitativen Untersuchungsweise, so steht ihr bei den bisherigen Messungen eine zweite Tatsache entgegen: Die Sole wurden immer außerhalb des Viskosimeters bestrahlt. In manchen Fällen ist sogar das Substrat vor der Auflösung der Bestrahlung ausgesetzt worden. Es bestand daher durchaus die Möglichkeit, daß in diesen Fällen nur eine gewisse Hysterese beobachtet worden war.

Strahlenwirkungen wird man also auf den ganzen Komplex der verschiedenen Viskositätserscheinungen hin und auch auf eine einwandfreie zeitliche Verfolgung des Einflusses zu untersuchen haben. Dafür ist aber eine Apparatur notwendig, die die experimentellen Möglichkeiten bietet. Im folgenden wird ein Viskosimeter, welches diesen Anforderungen genügt, beschrieben. An Gelatine- und Stärkesolen kann der Einfluß der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auf die Strukturviskosität gezeigt werden, und als Beispiel für die zeitliche Verfolgung der Viskositätsänderungen sind einige Versuche an Zelluloselösungen wiedergegeben.

I. Apparatur.

Den angeführten Forderungen wird das Viskosimeter durch folgende Eigenschaften gerecht:

1. Die Bestrahlung findet im Viskosimeter selbst statt und wird sogar während der Messung nicht unterbrochen.

2. Gleichzeitig mit der bestrahlten Flüssigkeit kann eine analoge unbestrahlte geprüft werden.

3. Für die Untersuchung der Strukturviskosität ist ein genügend weiter Druckbereich vorgesehen.

4. Auswechselung und Austausch der Kapillarsysteme ist ohne weiteres möglich.

Diesen Grundzügen entsprechend ist die Konstruktion von W. R. Heß[2]) als Vorlage verwendet worden. Zwei parallel und horizontal liegende Kapillaren sind mit einem Unterdruck- bzw. Überdrucksystem gemeinsam verbunden. An die

[1]) Fernau und Wo. Pauli, Biol. Bull. **60**, 95 bis 119 (1931).

[2]) W. R. Heß, Kolloid-Z. **27**, 154 (1920); s. a. Rothlin, Biochem. Z. **98**, 34 (1919).

beiden Enden der Kapillaren schließt sich je ein Vorrats- und ein Meßrohr von der Stärke und Ausführung einer Mikrobürette an. Die beiden Kapillarsysteme sind einzeln von Wassermänteln umgeben, die vom Thermostaten aus durchspült werden. Länge der Meßrohre bzw. Vorratsrohre etwa 40 cm, ⌀ 2,5—3 mm. Länge der Kapillaren 12 cm (in den hier beschriebenen Meßreihen). Da der graduierte Bereich des Meßrohres genau 1 cm³ umfaßt, genügt etwas über 1 cm³ Flüssigkeitsmenge zur Untersuchung.

Im 12 Liter fassenden Druckgefäß D kann jeweils Unterdruck oder Überdruck gegen die Atmosphäre hergestellt werden (bis 2 atü). Am Manometer M wird die Druckdifferenz auf 0,01 mm Hg abgelesen. Das eine Kapillarsystem samt Mantel (A) besteht aus Quarz, das zweite Vergleichssystem aus Glas. Weitere Einzelheiten ersieht man aus der Fig. 1.

Füllt man beide Kapillarsysteme mit der gleichen Flüssigkeit (z. B. Wasser), dann ist, da

$$\eta = 1/v$$

und da v sich in den beiden Kapillarsystemen nach

$$v_A = A \cdot p \cdot t,$$

und

$$v_B = B \cdot p \cdot t$$

(A und B sind Apparatekonstanten) ergibt, η_w ablesbar.

Es ist also:

$$\eta_w = 1/A \cdot p \cdot t = 1/B \cdot p \cdot t,$$

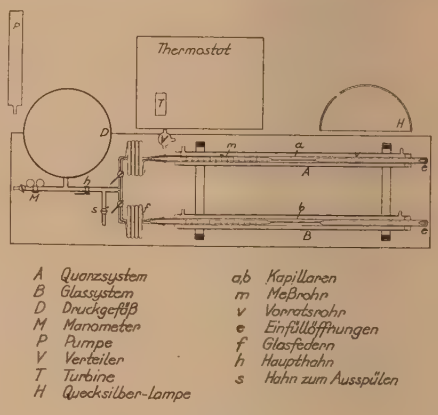
wonach der Quotient v_A/v_B unabhängig von p und t ist und die Apparatekonstante $A/B = K$ des Gesamtsystemes darstellt. Bei beliebiger Variation von p oder t muß daher der Quotient der beiden durchflossenen Volumina im Glas- und Quarzsystem gleichbleiben. Die mittlere Abweichung vom Mittel des K ist also ein Wertmesser für die Güte und Brauchbarkeit der Apparatur.

Verwendet man nun immer in B etwa Wasser als Vergleichsflüssigkeit, dann ist der Viskositätskoeffizient des in A untersuchten Sols einfach $K \cdot v_A/v_B$ bezogen auf die Viskosität des Wassers. Daraus ergibt sich der Koeffizient der Flüssigkeit in Zentipoisen nach

$$\eta = v_A/v_B \cdot K \cdot \eta_w$$

(z. B. für $\eta_w^{20} = 1{,}0050$ nach Bingham und Jackson).

Ändert sich bei Variation des Druckes die Fließgeschwindigkeit eines Soles in A anormal, so erkennt man dies ohne weiteres an der Inkonstanz des Quotienten v_A/v_B.



A Quarzsystem
B Glassystem
D Druckgefäß
M Manometer
P Pumpe
V Verteiler
T Turbine
H Quecksilber-Lampe

a,b Kapillaren
m Meßrohr
v Vorratsrohr
e Einfüllöffnungen
f Glasfedern
h Haupthahn
s Hahn zum Ausspülen

Fig. 1

II. Prüfung des Viskosimeters an normal fließenden Flüssigkeiten.

An vier Flüssigkeiten: Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol und 50proz. Phosphorsäure wird die Leistungsfähigkeit des Apparates gezeigt. Da diese Flüssigkeiten zur Herstellung der Sole benutzt werden, mußte geprüft werden, ob an ihnen allein auch eine Strahlenwirkung festzustellen ist. Alle im folgenden wiedergegebenen Messungen wurden mit den gleichen Kapillaren ausgeführt. Glas ⌀ = 0,013 mm, Quarz ⌀ = 0,063 mm.

In Tabelle I sind für verschiedene Drucke und Wasser als Flüssigkeit die Apparatekonstanten A/B zusammengestellt. Unter jeder Meßreihe ist die mittlere Abweichung vom Mittel (*m.A.*), der mittlere Fehler des Mittels (*M.F.*) und der mittlere Fehler der Einzelmessung (*m.f.*) angegeben. Die Werte von K steigen ein wenig mit sinkendem Druck. Das weist darauf hin, daß hier die Hagenbach-Korrektur anzubringen ist. Die Durchflußzeiten sind verhältnismäßig gering, so daß in der allgemeinen Viskositätsgleichung:

$$\eta \cdot p \cdot M \cdot t - N/t \,^{3})$$

das zweite Glied nicht vernachlässigt werden kann. In Spalte 1 ist $t = 11{,}3''$, in Spalte 6 bei $t = 106{,}2''$ kann dagegen die Hagenbach-Korrektur wegfallen. Die K-Werte verschieben sich natürlich auch etwas in den einzelnen Verwendungsbereichen des Quarzmeßrohres (Tab. II). Das Quarzrohr kann infolge technischer Schwierigkeiten nicht gleichmäßig hergestellt werden. Der bei der Graduierung schon erfolgte Ausgleich

³) M und N sind Konstanten:

$$M = \pi \cdot R^4/8 \cdot L,$$
$$N = m \cdot \varrho/8 \cdot \pi \cdot L.$$

Tabelle I.

1. $T = 18{,}5^0$ $p = 116{,}5$ mm	2. $T = 18{,}5^0$ $p = 96{,}3$ mm	3. $T = 18{,}5^0$ $p = 76{,}2$ mm	4. $T = 18{,}5^0$ $p = 58{,}9$ mm	5. $T = 18{,}5^0$ $p = 27{,}4$ mm	6. $T = 18{,}5^0$ $p = 12{,}68$ mm
13,72	13,56	13,70	13,83	14,10	13,91
13,85	13,79	13,70	13,79	14,10	13,91
13,86	13,72	13,78	13,90	14,13	13,75
13,86	13,82	13,86	13,98	13,80	13,92
13,62	13,76	13,81	13,91	13,79	13,89
13,54	13,79	13,87	13,90	14,07	13,88
13,57	13,81	13,78	14,03	13,76	13,85
13,81	13,90	13,83	13,90	14,15	13,98
13,78	13,79	13,83	13,80	13,90	14,02
13,66	13,77	13,80	13,84	13,77	13,78
13,70	13,78	13,77	14,02	13,99	13,74
13,76	13,76	13,82	13,91	13,93	13,91
$M = 13{,}73$	$M = 13{,}77$	$M = 13{,}80$	$M = 13{,}90$	$M = 13{,}96$	$M = 13{,}88$
$m.A.$ $1{,}05 \cdot 10^{-1}$	$5{,}50 \cdot 10^{-2}$	$4{,}44 \cdot 10^{-2}$	$6{,}80 \cdot 10^{-2}$	$1{,}53 \cdot 10^{-1}$	$5{,}00 \cdot 10^{-2}$
$m.f.$ $1{,}25 \cdot 10^{-1}$	$7{,}75 \cdot 10^{-2}$	$5{,}86 \cdot 10^{-2}$	$7{,}58 \cdot 10^{-2}$	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$	$2{,}15 \cdot 10^{-2}$
$M.F.$ $4{,}18 \cdot 10^{-2}$	$2{,}45 \cdot 10^{-2}$	$1{,}86 \cdot 10^{-2}$	$2{,}04 \cdot 10^{-2}$	$5{,}30 \cdot 10^{-2}$	$6{,}80 \cdot 10^{-2}$

Tabelle II.

	Verwendungsbereich des Quarzrohres	A/B im Mittel
I.	0—94,78	13,704
II.	0—78,83	13,804
III.	0—69,93	13,807
IV.	0—54,60	13,707
V.	0—40,13	13,553
VI.	0—30,65	13,522

wurde überprüft und korrigiert. Bei den Messungen wird möglichst immer der gleiche Quarzbereich verwendet und das dort gültige K eingesetzt.

In den Tabellen III, IV, V sind die analogen Meßreihen für Nitrobenzol, Tetrachlorkohlenstoff und Phosphorsäure zusammengestellt. Als Vergleichsflüssigkeit im Glassystem wurde Wasser verwendet. In der 2. Spalte sind jeweils die Mittelwerte von v_A/v_B aus 10 Messungen angegeben.

Tabelle III.

Nitrobenzol
$T = 17{,}1^0$

mm Hg	A/B
135,2	7,090
111,1	7,098
89,0	7,105
64,3	7,122
44,0	7,123
27,65	7,122
13,58	7,152
	$M = 7{,}116$

Tabelle IV.

Tetrachlorkohlenstoff
$T = 21{,}4^0$

mm Hg	A/B
134,9	14,46
109,3	14,50
81,4	14,51
56,9	14,68
39,6	14,81
134,6	14,47
	$M = 14{,}75$

Tabelle V.

Phosphorsäure 50proz.
$T = 21{,}7^0$

mm Hg	A/B
189,9	2,318
159,8	2,387
132,8	2,387
110,1	2,387
84,7	2,388
60,1	2,387
41,1	2,386
	$M = 2{,}3864$

$m.A. = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$
$m.f. = 2{,}35 \cdot 10^{-2}$
$M.F. = 8{,}85 \cdot 10^{-2}$

Die engste Fehlergrenze wird bei der Phosphorsäure erreicht, da dort in keiner der Meßreihen eine Turbulenz störend in Erscheinung

Tabelle VI.

Bestrahlung von Wasser
$T = 21{,}1^0$
$p = 92{,}0$ mm Hg

Bestrahlungszeit	A/B
0′	13,91
0′	13,72
0′	13,88
10′	13,85
15′	13,81
25′	13,84
35′	13,86
90′	13,83
120′	13,80
	$M = 13{,}83$
	$m.A. = 3{,}9 \cdot 10^{-2}$

Tabelle VII.

Bestrahl. v. Nitrobenzol
$T = 17{,}7^0$
$p = 135{,}5$ mm Hg

Bestrahlungszeit	A/B
0′	7,100
0′	7,112
0′	7,108
0′	7,090
5′	7,100
10′	7,140
60′	7,100
120′	7,098

Tabelle VIII.

Bestrahlung von Tetrachlorkohlenstoff
$T = 21{,}4°$
$p = 134{,}8$ mm Hg

Bestrahlungszeit	A/B
0′	14,47
0′	14,45
0′	14,51
0′	14,58
3′	14,35
8′	14,52
10′	14,46
14′	14,41
30′	14,48

Tabelle IX.

Bestrahlung von Phosphorsäure (50proz.)
$T = 21{,}7°$
$p = 192{,}2$ mm Hg

Bestrahlungszeit	A/B
0′	2,373
0′	2,378
0′	2,381
0′	2,382
0′	2,382
10′	2,382
50′	2,383
100′	2,381
180′	2,382

tritt. Infolge genügend langer Durchflußzeiten wird $N/t \ll M \cdot p \cdot t$.

Alle vier Flüssigkeiten sind bestrahlt worden. UV, Quarzlampe Hanau, Brenner 162 V, 3,85 A, 15 cm EOD. Aus den Tabellen VI—IX kann man ersehen, daß ein Einfluß auf die Viskosität nicht stattgefunden hat.

In ähnlicher Weise wurden noch folgende Flüssigkeiten untersucht: Benzol, Toluol, Anilin, Methanol, Äthanol, Methylal, Äthylal, Azeton, Paraldehyd, verdünnte Schwefelsäure, Lösungen von NaCl, KCl, Na_2SO_4, $K_3[FeCN]_6$ in Wasser.

Bei allen diesen Flüssigkeiten und Lösungen, welche im untersuchten Bereich normales Fließen zeigten, konnte ein Strahleneinfluß nicht festgestellt werden.

III. Solthixotropie, Strukturviskosität und Bestrahlungseinfluß an Gelatinesolen.

Wo. Ostwald und Wallace W. Stuart haben vor kurzem an Gelatinesolen gezeigt, daß man die Strukturviskosität hier in eine mechanisch stabile und labile unterteilen kann[4]). Letzterer Anteil wird (teilweise reversibel) durch mechanische Einflüsse vernichtet. Für diese Erscheinung wurde der Ausdruck Solthixotropie angewandt.

Mit unserem Viskosimeter kann man die Solthixotropie und auch die zurückbleibende stabile Strukturviskosität noch an 0,5proz. Gelatinelösungen nachweisen. Auf diese Möglichkeit muß deshalb besonderer Wert gelegt werden, weil die Untersuchungen des Strahleneinflusses neben anderen auch mit der Fragestellung verbunden werden sollen, ob nicht eine Strahlenwirkung nur dann eintritt, wenn die Flüssigkeiten anomal fließen.

Die Meßreihen an den Gelatinesolen werden in gleicher Weise, wie bei Wo. Ostwald und W. W. Stuart ausgeführt[4]). Es wird beim höchsten Druck begonnen und über einen niedrigsten wieder zum Anfangsdruck zurückgegangen. Die rückläufige Meßreihe vom niedrigen zum hohen Druck beinhaltet die stabile Strukturviskosität (Fig. 2, I; Tab. X). Fallen beide Meßreihen, wie bei I auseinander, so ist das ein Zeichen von Solthixotropie. In analoger Weise geht dies auch aus Fig. 3, I, hervor, wo die relativen Viskositätskoeffizienten auf der Ordinate zum Druck auf der Abszisse aufgetragen sind.

Tabelle X.

Gelatinelösung 0,7proz. $T = 16{,}0°$

mm Hg	t	η_r
146,1	13,65	1,45
108,4	18,20	1,47
78,0	25,40	1,49
54,7	36,70	1,506
30,1	67,40	1,538
15,2	133,60	1,553
7,95	270,00	1,559
36,1	66,10	1,538
76,0	34,00	1,511
106,5	23,70	1,494
145,7	20,50	1,481

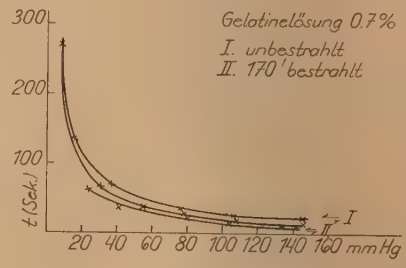


Fig. 2

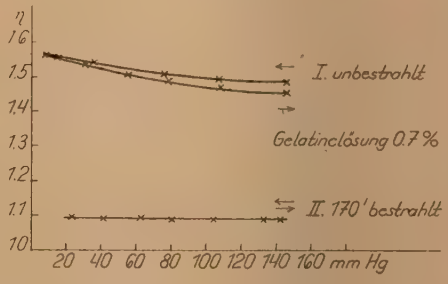


Fig. 3

[4]) Wo. Ostwald und W. W. Stuart, Kolloid-Z. **78**, 324 (1937).

Das Sol wurde anschließend an die Messung ca. 3 Stunden bestrahlt (15 cm EOD.). Wie aus Tabelle XI ersichtlich ist, sinkt die relative Viskosität dabei beträchtlich. $^1/_2$ Std. nach der Bestrahlung wurde wieder auf Solthixotropie und Strukturviskosität geprüft. Beide sind praktisch vollständig verschwunden. Die Lösung fließt normal (Tab. XII; s. a. Fig. 2, II; 3, II).

Tabelle XI.
Bestrahlung der Gelatinelösung (0,7proz.). $T = 17{,}8°$; $p = 136{,}1$ mm Hg; $\eta_r = 1{,}450$.

Bestrahlungszeit	η_r	Bestrahlungszeit	η_r
10′	1,407	80′	1,184
20′	1,314	90′	1,180
30′	1,286	109′	1,162
40′	1,265	120′	1,143
50′	1,218	144′	1,126
52′	1,217	156′	1,113
60′	1,206	162′	1,103
		169′	1,096

Tabelle XII.
Gelatinelösung (0,7proz.) nach Bestrahlung. $T = 17{,}8°$

mm Hg	t	η_r
141,9	10,40	1,090
104,2	13,95	1,090
80,0	21,05	1,089
41,1	36,30	1,091
23,5	62,10	1,097
132,9	11,00	1,090

Die verwendete Gelatine wurde mit Essigsäure gereinigt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dann bei 40—45° in zweimal dest. Wasser gelöst, durch einen 2A-Gooch filtriert und nach 10stündigem Stehen untersucht. Der p_H der Lösung war etwa 6,2 und änderte sich während der Bestrahlung in den bisher betrachteten Fällen nicht.

In gleicher Weise wurde ein 0,5proz. Sol hergestellt, Strukturviskosität und Strahlenwirkung geprüft. Das Ergebnis ist dasselbe. Nach 2stündiger Bestrahlung ist die Strukturviskosität vernichtet (Tab. XIII—XV).

Tabelle XIII.
Gelatinesol (0,5proz.). $T = 17{,}0°$.

mm Hg	t	η_r
146,6	12,35	1,284
106,5	16,46	1,308
80,0	24,75	1,316
45,0	38,85	1,331
20,0	85,51	1,350
146,4	12,38	1,286

Tabelle XIV.
Bestrahlung des Soles.
$T = 17{,}0°$;
$p = 146{,}4$ mm Hg.

Bestrahlungszeit	η_r
30′	1,210
60′	1,164
120′	1,129

Tabelle XV.
Gelatinesol (0,5proz.) nach Bestrahlung.
$T = 17{,}2°$

mm Hg	t	η_r
146,6	10,87	1,140
106,0	14,92	1,138
64,5	24,40	1,139
38,2	39,25	1,138
18,0	83,30	1,134

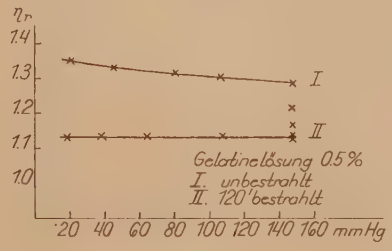


Fig. 4

Die besondere Art des anomalen Fließens der Gelatinesole, welche man an der Ungültigkeit des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes erkennen kann, wird demnach durch die Bestrahlung mit UV geändert. Durch genügend lange Einwirkung kann man zumindest den Bereich der Gültigkeit des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes vergrößern.

IV. Solthixotropie, Strukturviskosität und Bestrahlungseinfluß an Stärkesolen.

An einigen Stärkesolen, die wir schon vor längerer Zeit untersucht hatten, konnten wir nach mehreren Stunden Bestrahlungsdauer keine Veränderungen der Fließgeschwindigkeiten feststellen. Es ist nun besonders interessant, daß wir nunmehr auch hier dieselben Strahlenwirkungen beobachten konnten, wenn wir ein Augenmerk auf die Herstellung der Sole richteten. Bei den früheren Versuchen, die nur einer allgemeinen Orientierung dienen sollten, benutzten wir ein Sol, welches in der üblichen Weise aus analysenreiner käuflicher Stärke bereitet war. („Amylum

solubile" p. a. wird mit kaltem Wasser zu Brei verrieben und danach mit heißem siedendem Wasser übergossen.)

Das Sol zeigte wohl in einem Druckbereich von 200—20 mm Hg Strukturviskosität. Eine Änderung des Fließcharakters konnte aber auch nach 4stündiger Einwirkung von UV- oder Röntgenstrahlen nicht erreicht werden.

Stärkesole des gleichen Ausgangsproduktes, bei denen während der Herstellung eine Temperatur von 50° nicht überschritten wurde, wiesen, wie auch zu erwarten, ausgeprägtere Strukturviskosität auf. Zudem war aber schon nach einstündiger Bestrahlung ein deutlicher Einfluß auf die Viskosität feststellbar.

Tabelle XVI gibt eine Meßreihe zur Prüfung der Strukturviskosität und möglicherweise eintretenden Solthixotropie wieder (Fig. 5, I; 6, I).

Tabelle XVI.

Stärkesol (0,5proz.). $T = 16{,}5°$.

mm Hg	t	η_r
134,1	14,20	1,340
113,0	17,50	1,360
84,8	23,90	1,386
60,7	33,50	1,400
37,7	53,80	1,423
41,1	49,50	1,411
71,8	26,50	1,387
134,0	14,30	1,338

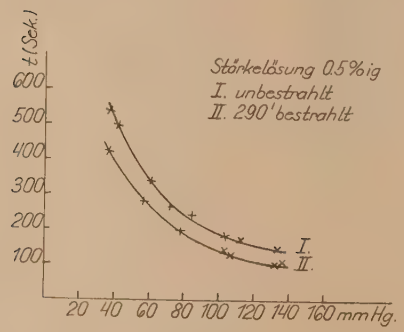


Fig. 5

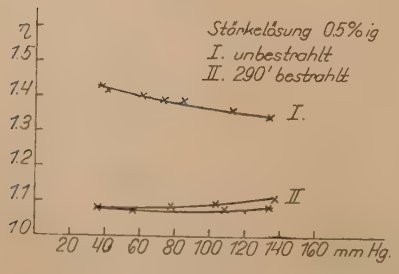


Fig. 6

Die Strahlung wurde in diesem Fall 6 Stunden einwirken gelassen. Aus Gründen, die weiter unten erörtert werden, sind zweimal 3stündige Pausen nach 60 und 190 Minuten eingeschaltet worden. In Tabelle XVII ist die ganze Versuchsreihe wiedergegeben. Die relative Viskosität nimmt, wenn auch langsamer, aber in ähnlichem Maße, wie bei den Gelatinesolen ab. Die nach der Bestrahlung erfolgte Untersuchung der Druckabhängigkeit von η_r ergibt höhere Viskositäten bei größeren Drucken (Fig. 6).

Da auch hier wieder von höheren zu niederen Drucken gemessen wurde, kann auf Solthixotropie geschlossen werden, zumal am Schluß bei 134,2 mm Hg ein nicht mehr zu unterbietender Endwert erreicht wurde. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Tabelle XVII.

Bestrahlung von Stärkesol (0,5proz.).
$T = 16{,}5°$; $p = 134{,}2$ mm Hg; $\eta_r = 13{,}339$.

Bestrahlungszeit	η_r	Bestrahlungszeit	η_r
5′	1,337	155′	1,167
10′	1,340	190′	1,128
20′	1,336	Kontrolle nach 3stdg. Aussetzen:	
50′	1,290		1,130
55′	1,296		1,128
60′	1,279		1,124
Kontrolle nach 3stdg. Aussetzen:		Weiterbestrahlung:	
	1,279	240′	1,121
	1,274	248′	1,121
	1,278	260′	1,102
Weiterbestrahlung:		290′	1,104
110′	1,220		
148′	1,168		

V. Strukturviskosität und Prüfung des Strahleneinflusses bei Paraffinen in Tetrachlorkohlenstoff.

In besonders eingehender Weise wurden Paraffinsole geprüft, weil Paraffine als chemisch definierte Produkte im Falle von feststellbaren Strahlenwirkungen sich gut als Modellversuche geeignet hätten. In den bisherigen Versuchen ist es uns noch nicht gelungen, Viskositätsänderungen durch Bestrahlung zu erreichen, obwohl auch Paraffinsole in den angewandten Druckbereichen anomal fließen.

Als Beispiele seien erstens die Versuche an einer Lösung von 0,5 g Paraffin (Merk, 43—45°) in 100 g Tetrachlorkohlenstoff wiedergegeben (Tab. XVIII—XX; Fig. 7). Die Flüssigkeit fließt normal; alle Druck/Zeitpunkte — auch die nach

der Bestrahlung erhaltenen — fallen in eine Kurve.

Tabelle XVIII.

Paraffinsol in Tetrachlorkohlenstoff (0,5proz.). $T = 18{,}8°$.

mm Hg	t	η_r
135,1	10,30	1,01
111,3	12,70	1,01
87,4	16,02	1,004
62,5	21,50	0,994
41,5	32,10	0,988
133,2	10,40	1,004

Tabelle XIX.

Nach Bestrahlung von Paraffinsol (0,5proz.). 30 Minuten bei: $T = 21{,}4°$; $\eta_r = 0{,}995$; $p = 136{,}5$ mm Hg

mm Hg	t	η_r
139,00	10,40	0,998
83,70	16,90	0,985
58,00	23,80	0,970
36,00	38,20	0,967
136,00	106,00	0,994

Tabelle XX.

Nach weiterer Bestrahlung von 2 Stdn. Paraffinsol (0,5proz.). $T = 19{,}7°$; $p = 134{,}50$ mm Hg; $\eta r = 1{,}008$.

mm Hg	t	η_r
134,50	10,95	1,008
103,80	13,65	1,000
78,00	17,92	0,992
51,30	26,90	0,990
31,70	42,10	0,987
86,60	16,90	0,999
107,90	12,80	1,001
135,60	10,35	1,011

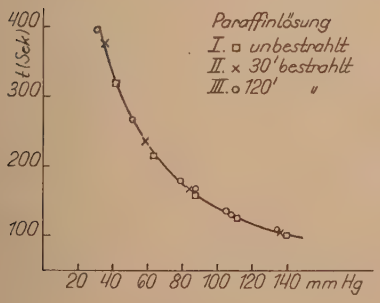


Fig. 7

Zweitens zeigen aber Messungen an einem 4proz. Paraffinsol (Merk, 53—58°) deutliche Strukturviskosität und dennoch keinen Einfluß der Bestrahlung auch nach 6stündiger Dauer (Tab. XXI; Fig. 8).

Tabelle XXI.

Paraffinsol (4proz.). $T = 18{,}8°$.

Vor Bestrahlung		Nach Bestrahlung	
mm Hg	η_r	mm Hg	η_r
148,3	1,248	149,2	1,241
118,20	1,261	117,8	1,260
96,1	1,270	95,8	1,272
48,4	1,318	48,1	1,317
21,5	1,355	20,8	1,359
63,1	1,305	61,9	1,300
102,4	1,270	109,2	1,261
143,5	1,251	131,8	1,258

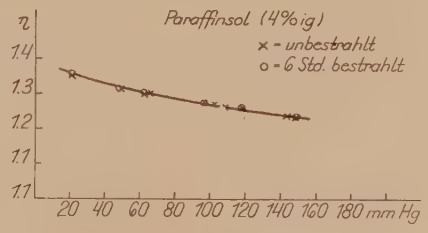


Fig. 8

Man sieht, daß bei einer Reihe von normalfließenden Flüssigkeiten eine Beeinflussung der Viskosität durch UV-Bestrahlung nicht zu erreichen ist. Bei Solen, an denen Strahlenwirkungen beobachtet werden konnten, wurde gleichzeitig Strukturviskosität festgestellt. Die eingetretenen Viskositätsänderungen waren — wie zu erwarten — mit einer Änderung des Charakters der Fließerscheinungen verknüpft. Am Beispiel der Paraffinsole kann aber gezeigt werden, daß bei Vorhandensein von Strukturviskosität nicht notwendig eine Strahlenwirkung eintreten muß.

VI. Die zeitliche Verfolgung des Strahleneinflusses.

Wie eingangs erwähnt, wurde bei der Konstruktion des Apparates besonderes Augenmerk darauf verwendet, eine zeitliche Verfolgung der durch die Bestrahlung hervorgerufenen Viskositätsänderungen zu ermöglichen. Dies in erster Linie deshalb, weil eine der vordringlichsten Fragen die nach der Reversibilität der Erscheinungen sein muß. Bei Materie in den hier betrachteten Dispersitäten ist mit dem Vorhandensein mechanisch labiler Strukturen immer zu rechnen. Die Erscheinung der Thixotropie und der Solthixotropie im besonderen werden auf „mehr oder weniger reversiblen mechanischen

Abbau der Strukturen von Solen" zurückgeführt[5]).

Gerade bei so schwer kontrollierbaren Vorgängen, wie sie durch die Bestrahlung von Substraten hervorgerufen werden und die sich hier durch Änderung physikalischer Eigenschaften zu erkennen geben, kann eine vollreversible Strukturverschiebung, welche sich rasch vollzieht, leicht der Beobachtung entgehen. Nur eine Messung während der Bestrahlung selbst kann hier die Gewähr dafür bieten, daß nicht nur die Hysterese eines irreversiblen Anteils von Veränderungen registriert wird.

Während der bisherigen Versuche mit dem neuen Viskosimeter konnten solche teilweise- oder vollreversible Strukturveränderungen nicht festgestellt werden. Das ist aber noch lange kein Beweis dafür, daß nicht doch an anderen Solen Erscheinungen in dieser Richtung auftreten. Darauf soll in Zukunft besonders geachtet werden.

Nachdem man ohne Unterbrechung der Bestrahlung die Viskositätsmessungen vornehmen kann, ist es auch möglich, die Zeitabhängigkeit der Strahlenwirkungen zu studieren. Es seien hier einige Versuchsreihen an: Zellulose in Azeton, Stärke- und Gelatinesolen wiedergegeben. Die Zeitabhängigkeit bei der Zellulose und Gelatine ergibt ähnliche Kurven. Die Wirkung beginnt sofort, steigt bald merklich an und flaut gegen das Ende ab. Der Gesamtverlauf kann durch eine s-förmige Kurve beschrieben werden (Fig. 8 und 9; Tab. XI und XXII).

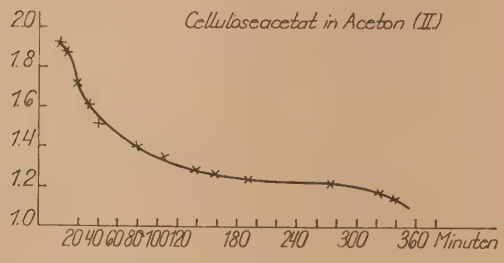


Fig. 9

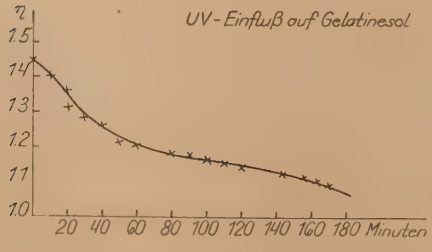


Fig. 10

[5]) Wo. Ostwald und W. W. Stuart, s. a. a. O.

Tabelle XXII.

Zelluloseazetat in Azeton, Bestrahlungsversuch. $T = 20{,}5°$; $p = 57{,}8$ mm Hg; $\eta_r = 1{,}918$.

Bestrahlungszeit	η_r
0	1,918
8	1,874
17	1,717
30	1,608
40	1,511
80	1,392
103	1,350
138	1,292
158	1,280
188	1,257
274	1,225

Im Gegensatz dazu wird der zeitliche Verlauf der Viskositätsänderung am Stärkesol annähernd durch eine Gerade dargestellt. Der Einfluß setzt am Anfang — ebenfalls anders als in den oben gezeigten Fällen — sehr langsam ein (Fig. 10; Tab. XVII).

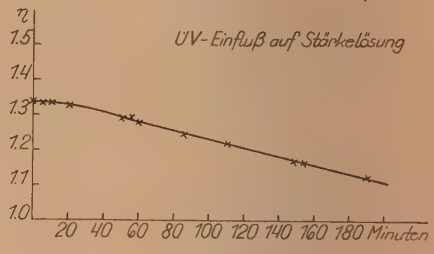


Fig. 11

Liegt eine größere Zahl von Meßpunkten vor, so kann man bei den Gelatinesolen und auch beim Zelluloseazetat einen deutlich stufenförmigen Verlauf wahrnehmen (Fig. 11; Tab. XXIII).

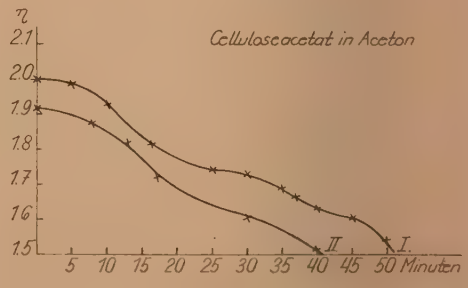


Fig. 12

oeben erschien: Juni 1938

Virus und Viruskrankheiten

bei Menschen, Tieren und Pflanzen

Biologische Einführung in die allgemeinen Forschungsergebnisse, praktischen Anwendungen und Arbeitsmethoden

Von Dr. med. **Gustav Seiffert**
Medizinalrat a. D., Planegg/München

XI, 221 Seiten mit 7 Abbildungen, Preis RM 16.—, geb. RM 17.—

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 46)

Es mag erstaunlich erscheinen, daß über das so wichtige Gebiet des Virus und der Viruskrankheiten bis heute so relativ wenig zusammenfassende Literatur erschienen ist. Die bestehenden Unklarheiten über Wesen und Natur der übertragbare Krankheiten erzeugenden Stoffe, die Vielgestaltigkeit und sicher nicht zuletzt die Schwierigkeit der Materie mögen die Ursache sein. Dankbar werden es die interessierten Kreise begrüßen, daß nun von sachkundiger Seite eine biologische Einführung in die allgemeinen Forschungsergebnisse, praktischen Anwendungen und Arbeitsmethoden gegeben wird.

In knapper und klarer Darstellung vermittelt der Verfasser einen Querschnitt unseres heutigen Wissens über Virus und die durch Virus bedingten Krankheiten, wobei außer den bei Menschen vorkommenden auch die Viruskrankheiten bei Tieren und Pflanzen berücksichtigt werden.

Ein besonderer Vorzug des Buches ist die Ausführlichkeit, die der Methodik der Virusforschung gewidmet ist. Die überaus zahlreichen Hinweise auf die einschlägige Weltliteratur bis Ende 1937 und die auf engem Raum gebrachte erstaunliche Fülle von Wissen, lassen das Buch zur Einführung in das so wichtig gewordene Gebiet der Virusbiologie besonders geeignet erscheinen.

Das auf den folgenden Seiten abgedruckte Inhaltsverzeichnis läßt erkennen, daß das gesetzte Thema erschöpfend behandelt worden ist.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN U. LEIPZIG

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

INHALTSVERZEICHNIS

A. Allgemeiner Teil.

I. Einleitung. Virusbegriff — Geschichtliches — II. Erscheinungen und Wesen des Virus — III. Elementarkörperchen — IV. Einschlußkörperchen — V. Größe und Größenmessung — VI. Filtrabilität und Filtrieren des Virus — VII. Virusdarstellung in chemisch-reiner bzw. kristalliner Form — VIII. Anreicherung und Reinigung des Virus — IX. Viruszüchtung — X. Verhalten der Vira gegen physikalische und chemische Einflüsse — XI. Variabilität der Vira — XII. Pathogenese der Viruskrankheiten — XIII. Natürliche und erworbene Immunität bei Viruskrankheiten — XIV. Schutzimpfung bei Viruskrankheiten — XV. Epidemiologie der Viruskrankheiten.

B. Spezieller Teil.

I. Sichere und fragliche Viruskrankheiten des Menschen, der Säugetiere und Vögel.

A 1. Variola und Vakzine — 2. Tierpocken — 3. Geflügelpocken — 4. Kanarienvogelvirus.

B 1. Herpes simplex (febrilis) — 2. Pemphigus vulgaris und Dermatitis herpetiformis — 3. Varizellen (Windpocken) — 4. Herpes zoster — 5. Virus III.

C 1. Maul- und Klauenseuche — 2. Vesikuläre Stomatitis.

D 1. Trachom und Einschlußerkrankungen des Auges — 2. Einschlußblennorrhoe — 3. Schwimmbadkonjunktivitis — 4. Andere Konjunktivitiden.

E 1. Molluscum contagiosum und infektiöse Epitheliosen — 2. Infektiöse Epitheliosen.

F. Ektromelie.

G 1. Masern — 2. Scharlach — 3. Exanthematische Erkrankungen.

H 1. Grippe (Influenza) — 2. Akuter Schnupfen — 3. Schweinehirtenkrankheit (*Bouchet*'sche Krankheit) — 4. Psittakose. — 5. Papageienvirus 6. Hunde-Staupe.

I 1. Gelbfieber — 2. Pappatacifieber (Phlebotomus-, Sandflyfever) — 3. Dengue — 4. Rift-Valley-Fieber.

K 1. Rinderpest — 2. Schweinepest (Schweinecholera, Hogcholera, swine fewer) — 3. Geflügelpest — 4. Afrikanische Pferdesterbe (horse sickness).

L 1. Infektiöse Anämie — 2. Leukämie der Hühner — 3. *Hodgkin*'sche Krankheit (Lymphogranulomatose) — 4. Lymphogranuloma inguinale.

M 1. Mumps (Parotitis epidemica) — 2. Speicheldrüsenvirus.

N 1. Epidemische Kinderlähmung (Poliomyelitis acuta) — 2. Meerschweinchenlähme — 3. Louping ill.

O 1. Tollwut (Lyssa) — 2. Pseudowut (*Aujeszky*'sche Krankheit).

Enzephalitis epidemica des Menschen und ähnliche Erkrankungen.

P 1. Enzephalitis lethargica — 2. Sommerenzephalitis, a) St. Louis Enzephalitis, b) Japanische Enzephalitis — 3. Australische Krankheit — 4. Enzephalitiden im Anschluß an andere Viruskrankheiten — 5. Lymphozytäre Choriomeningitis — 6. Postvakzinale Enzephalitis — 7. Virus B — 8. Infektiöse Enzephalomyelitiden der Pferde, a) *Borna*'sche Krankheit, b) Amerikanische Enzephalomyelitis der Pferde — 9. *Theiler*'sches Mäusevirus.

Q 1. Keuchhusten — 2. Akuter Gelenkrheumatismus.

II. Virus und Neubildungen:

1. Karzinom — 2. *Rous*'sches Geflügelsarkom — 3. *Shope*'sches Kaninchenpapillom — 4. Warzen — 5. *Shope*'sches Fibrom — 6. Myxom der Kaninchen — 7. Allgemeine Bemerkungen.

III. Kaltblüterpocken

IV. Viruskrankheiten der Insekten

1. Sacbrood der Honigbienen — 2. Polyeder-Krankheiten a) Gelbsucht der Seidenraupen, b) Wipfelkrankheit, c) Wilt.

V. Viruskrankheiten der Pflanzen

C. Virusähnliche Organismen.

I. Erreger der Lungenseuche, Agalaktie und verwandte Organismen

1. Lungenseuche — 2. Agalaktie — 3. Verwandte Organismen.

II. Rickettsien

III. Bartonellen und Grahamellen

IV. Bakteriophagen

D. Filtrable Bakterienformen.

E. Methodik der Virusuntersuchung.

I. Allgemeines über den Virusnachweis

II. Methoden zum Nachweis der Elementar- und Einschlußkörperchen

A. Elementarkörperchen — B. Einschlußkörperchen.

III. Methodik der Filtration

IV. Herstellung und Anwendung von Gradokollfiltern

V. Methoden der Viruszüchtung

VI. Wichtige serologische Methoden

1. Nachweis virusneutralisierender Stoffe im Serum — 2. Agglutination — 3. Präzipitation — 4. Komplementbindung — 5. Kreuzimmunisierungsversuch.

F. Sachregister.

Fortschritte der Serologie

Von Dr. med. **Hans Schmidt,** a. o. Prof. für Hygiene, Institut für experimentelle Therapie „Behring-Institut", Marburg a. L. XII, 191 Seiten, mit 20 Abb. *(Wissenschaftl. Forschungsber. Bd. 30)* (1933) RM 12.—, geb. RM 13.20.

Wer immer sich über die jüngsten Ergebnisse der Serologie in Kürze, aber doch eingehend orientieren oder in einzelnen Fragen über den augenblicklichen Stand der Forschung und des zugehörigen Schrifttums unterrichten will, wird dieses Werk in seinen Bücherschatz einreihen und gar bald als unentbehrlichen Helfer bei eigener Arbeit schätzen lernen. **Wien. klin. Wschr.**

Infektionskrankheiten

Von Prof. Dr. **Werner Schultz,** Dirig. Arzt der II. Inneren Abteilung des Krankenhauses Charlottenburg-West. XII, 191 Seiten, mit 11 Abb. *(Medizinische Praxis Band 22)* (1936) RM 12.—, geb. RM 13.—.

Dem Zweck des Buches entsprechend, ist die Krankenbehandlung in den Vordergrund gerückt und bis in alle Einzelheiten erörtert. In einzelnen Kapiteln ist auch die Pathogenese eingehender mit herangezogen aus dem Gedanken heraus, daß die in dieser Richtung liegenden Gesichtspunkte in zunehmendem Maße an Bedeutung gewinnen. Neben den heimischen Krankheiten werden auch die bedeutungsvollsten fremdländischen Krankheiten berücksichtigt. Für die Kapitel Malaria und Behandlung der tropischen Ruhr wurde in Würdigung ihrer Bedeutung der bekannte Facharzt für innere Krankheiten und Tropenarzt A. Hauer als Mitarbeiter gewonnen. Reiche persönliche Erfahrungen, die bei uns auf diesen Gebieten seltener zu werden beginnen, lassen diese Abschnitte darum besonders wertvoll erscheinen. Man kann daher diese Neuerscheinung als eine wertvolle Hilfe auf einem der wichtigsten ärztliche Gebiete jedem Arzt angelegentlichst empfehlen.

Allgemeine technische Mikrobiologie

Von Prof. Dr. **Alexander Janke,** Technische Hochschule Wien. I. Teil: **Die Mikroorganismen.** XII, 342 Seiten, mit 16 Abb. im Text und auf 1 Tafel. *(Technische Fortschrittsberichte Band 4)* (1924) RM 10.80, geb. RM 12.—.

INHALT: **I. Die Bakterien.** a) Die äußerliche Gestalt der Bakterienzelle. b) Die Fortpflanzung der Bakterien. c) Die Bestandteile und Eigenschaften der Bakterienzelle. d) Die Systematik der Bakterien. — **II. Die echten Pilze** (Eumycetes). a) Die äußerliche Gestalt der Pilzzelle. b) Fortpflanzung der Pilze. c) Die Bestandteile und Eigenschaften der Pilzzelle. d) Die Systematik der Pilze. Die Hauptreihen des Pilzreiches. — **III. Die übrigen Mikroben-Gruppen.** a) Die Algen. b) Die Flechten. c) Die Schleimpilze. d) Die Protozoen. e) Die Ultramikroben.

II. Teil: **Die Leistungen der Mikroorganismen und deren technische Nutzung.** (Befindet sich in Vorbereitung.)

Arbeitsmethoden der Mikrobiologie

Ein Praktikum für Studierende an Hochschulen und zum Selbstunterricht mit besonderer Berücksichtigung der technischen Mikrobiologie. Von Prof. Dr. **Alex. Janke** und Prof. Dr. **Heinrich Zikes,** Techn. Hochschule Wien. XII, 183 Seiten, mit 35 Abbildungen. (1928) RM 11.70, geb. RM 13.—.

INHALT: 1. Allgemeines über die Einrichtung mikrobiologischer Laboratorien und das Arbeiten in diesen. 2. Das Mikroskop und die Handhabung desselben. 3. Das mikroskopische Präparat und die Färbetechnik. 4. Die Methoden der Keimfreimachung (Sterilisation). 5. Die Nährböden und deren Bereitung. 6. Die Kulturmethoden (Isolierung und Fortzüchtung der Mikroben). 7. Die Methoden der Keimgehaltsermittlung. 8. Das Studium der chemischen Leistungen der Mikroben. 9. Die mikrobiologische Untersuchung der Luft, des Wassers, des Abwassers, des Bodens und des Düngers, sowie von Produkten der Gärungsgewerbe. 10. Die Bestimmung der Mikroben.

Medizinische Kolloidlehre

Physiologie, Pathologie und Therapie in kolloidchemischer Betrachtung.

Unter Mitarbeit hervorragender Fachgelehrter herausgegeben von Prof. Dr. **L. Lichtwitz,** New York, Dr. Dr. **R. E. Liesegang,** Frankfurt a. M. und Prof. Dr. **K. Spiro**†, Basel. XII, 1084 Seiten, mit 137 Abb. und 2 farbigen Tafeln. (1934) RM 70.—, Halbleder geb. RM 75.—.

... Daß aber in dem vorliegenden Werke klinische Fragestellungen und damit auch die Bedürfnisse des Arztes den leitenden Gesichtspunkt bilden, dafür sprechen schon die Namen der Herausgeber und Mitarbeiter, eine glückliche Kombination bekannter Kliniker und hervorragender Theoretiker ... **Med. Klinik.**

Die Kolloide in Biologie und Medizin

Von Prof. Dr. **H. Bechhold,** Mitglied des Instituts für experimentelle Therapie zu Frankfurt a. M. **5.,** völlig umgearbeitete Auflage. XII, 586 Seiten, mit 87 Abbildungen und 7 Tafeln. (1929) RM 28.80, geb. RM 31.50.

... Alles in allem ein wertvolles Buch für Mediziner. Es sollte möglichst viel studiert werden, denn die Fragen der Pathologie und Pharmakologie, der Immunitätsforschung und der Therapie gewinnen hier eine so eigenartige Beleuchtung, daß jeder Leser Anregungen empfangen wird — wohl das Beste, was man von einem Werk sagen kann ...
Dtsch. med. Wschr.

Leitfaden d. Kolloidchemie f. Biologen u. Mediziner

Eine Einführung in die allgemeine Physiologie, Pathologie, Pharmakologie
Von Prof. Dr. **H. Handovsky,** Göttingen. **2.,** völlig umgearb. Auflage. XVI, 265 Seit., mit 36 Abb., 49 Tab. und 1 Tafel. (1925) RM 10.80, geb. RM 12.60.

Die 2. Auflage des Leitfadens von Handovsky ist in allen Punkten sorgfältig revidiert und wesentlich ergänzt worden. Das Werk wird als guter Führer auf diesem für den Mediziner so wichtigen Gebiet noch in höherem Maße als die alte Auflage dienen können.
Klinische Wochenschrift.

Kolloid-Fibel für Mediziner

Von Dr. Dr. **R. E. Liesegang,** Frankfurt a. M. 34 Seiten. (1936) RM 1.—.

Lipoide und Ionen

Eine allgemeine biologische und ärztliche Studie über die physiologische Bedeutung der Zell-Lipoide.
Von Prof. Dr. **Rud. Degkwitz,** Direktor der Universitätskinderklinik in Hamburg. Mit einer Widmung für Geh. Rat Prof. Dr. v. Pfaundler, München. XVI, 323 Seiten, mit 54 Abbildungen und 110 Tabellen. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 31)* (1933) RM 28.—, geb. RM 29.20.

Nach der theoretischen Seite gibt Degkwitz durch seine äußerst gründliche Behandlung der Grenzflächenkräfte und Grenzflächenenergien und der physikalischen Eigenschaften mehrphasiger lipoidhaltiger Systeme der Lipoidlehre eine gediegene, sehr moderne Grundlegung. Hierauf bauen sich die aufschlußreichen, gut belegten Betrachtungen über die biologisch so interessanten Lipoidantagonismen und über die Wirkung von Zell-Lipoiden auf Einzelzellen, Zellstaaten und Einzelorgane auf. Die reiche eigene Erfahrung des Autors tritt in den einschlägigen physiologischen und medizinischen Themen wirkungsvoll zutage. Wer sich eine zuverlässige, moderne Belehrung über die Lipoidprobleme erwerben will, findet sie in diesem Werke.
Klinische Wochenschrift.

Fortschritte der Biochemie

Von Dr. med. Dr. rer. nat. **Felix Haurowitz,** Professor für physiol. Chemie an der Deutschen Univ. in Prag. *(Wissenschaftl. Forschungsberichte Bd. 12, 26, 49)*

1925 erschien Band I

Fortschritte der Biochemie (1914—1924) XII, 148 S., mit 4 Abb. RM 6.—, geb. RM 7.20.

1932 erschien Band II

Fortschritte der Biochemie (1924—1931) X, 152 Seiten. RM 11.–, geb. RM 12.–.

Dieses kleine Buch ist hoch erfreulich. Es ist wirklich erstaunlich, mit wie wenigen Worten ein klarer Kopf das Wichtigste über die aktuellen Probleme sagen kann. Die Hauptgesichtspunkte stehen deutlich da, und die Literaturzitate helfen weiter. So ist es ein überaus wertvolles Hilfsmittel ebensowohl für den Arzt oder Chemiker, der sich schnell informieren will, wie für den Lehrer (oder Schreiber), der noch mal eine (ihm an sich bekannte) Tatsachengruppe oder die dazugehörige Hauptliteratur überschauen will.
Dtsch. med. Wschr.

1938 (Juni) erscheint Band III

Fortschritte der Biochemie (1931—1938)

Etwa 160 Seiten, mit 3 Abb. Etwa RM 10.—, geb. etwa RM 11.—.

Oberflächenspannung in der Biologie und Medizin

Von Dr. med. et rer. nat. **Ferdinand Herčík**. Privatdozent an der Universität Brünn. Mit einem Begleitwort von Dr. Lecomte du Nouy, Institut Pasteur, Paris. XII, 224 Seiten, mit 56 Abb. und 35 Tab. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 32)* (1934) RM 14.—, geb. RM 15.—.

Inhalt (Hauptkapitel): I. Die Oberflächenspannung — II. Die Methoden — III. Beeinflussung der Oberflächenspannung durch physikalische, chemische und biologische Vorgänge. a) Physikalische Wirkung — b) Chemische Wirkung — c) Biologische Wirkung. A) Normale biologische Faktoren — B) Pathologische Faktoren — IV. Der Einfluß der Oberflächenspannung auf physikalische, chemische und biologische Vorgänge. a) Physikalische und chemische Erscheinungen — b) Biologische Vorgänge.

Für den Arzt und Naturforscher ist das Werk deswegen von besonderem Interesse, weil sämtliche physikalischen Erkenntnisse in ihrer Bedeutung für die Biologie unterstrichen werden. Es handelt sich um ein Nachschlagebuch, das die früheren umfangreichen Werke sehr gut ergänzt. *Dtsch. med. Wschr.*

Die physikalische Chemie in der inneren Medizin

Die Anwendung und die Bedeutung physiko-chemischer Forschung in der Pathologie und Therapie. Für Studierende und Ärzte. Von Prof. Dr. **H. Schade,** Vorsteher der physiko-chem. Abtlg der med. Univ.-Klinik in Kiel. 3., verm. u. verbess. Aufl. VIII, 605 S., mit 120 Abb. und zahlr. Tab. (1923) RM 14.40, geb. RM 16.20.

Die Molekularpathologie der Entzündung

Ihre Bedeutung für das Krankheitsverstehen und Krankheitsheilen.

Eine Einführung für Studierende und Ärzte von Prof. Dr. **H. Schade,** Direktor des Instituts für Physikochemische Medizin an der Universität Kiel. VIII, 100 Seiten, mit 20 Abbildungen und 18 Tab. (1935) Kart. RM 5.50.

Kolloidreaktionen der Rückenmarkflüssigkeit

Technik, Klinik und Theorie. Von Prof. Dr. med. **Willy Schmitt,** Oberarzt der medizinischen Universitäts-Poliklinik (Nervenabteilung) in Leipzig. VIII, 181 Seiten, mit 69 Abb. und 3 Tafeln. (1932) RM 12.50, geb. RM 13.50.

Allgemeine Chemie der Enzyme

Von Prof. Dr. **J. B. S. Haldane** (Cambridge) und Dr. **Kurt G. Stern** (Berlin). Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. L. Michaelis (New York). XII, 367 Seiten, mit 38 Abbildungen und 35 Tabellen. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 28)* (1932) RM 22.—, geb. RM 23.50.

Von den zahlreichen bekannten Werken über Enzyme unterscheidet sich dieses Buch durch die neuartige Anordnung des Stoffes. Die Ergebnisse der Enzymforschung werden hier unter Verzicht auf strenge Systematik von einem allgemeineren Standpunkt aus betrachtet, vom Standpunkt der physikalischen Chemie. Viele Dinge erscheinen dadurch in neuem Licht, viele Lücken unseres Wissens werden offenbar. Sollte jemand Anregungen für notwendige enzymatische Arbeiten suchen, so findet er sie hier in großer Zahl. *Kolloid-Zeitschrift.*

Das Fermentproblem

(zugleich Einführung in die Chemie der Lebenserscheinungen.) Von Prof. Dr. phil. **A. Fodor.** 2., völlig umgearbeitete Aufl. XII, 283 Seiten, mit 14 Abbildungen. (1929) RM 18.—, geb. RM 19.50.

INHALT (Hauptkapitel): I. Allgemeines über Fermentwirkung — II. Die fermentative Hydrolyse und die physiologische Chemie der Verdauung — III. Assimilation und Dissimilation — IV. Die Fermentwirkung als physikalisch-chemisches Phänomen — V. Fermentwirkung und Kolloidwirkung.

Biologische Kolloidchemie

Von Dr. Dr. **Raph. Ed. Liesegang,** Frankfurt a. M. XII, 127 Seiten. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 20)* (1928) RM 7.20, geb. RM 8.50.

INHALT: Das kolloide Medium der Organismen — Dispersitätsänderungen — Permeabilität — Elektrische Ladung — Adsorption — Quellung — Oberflächenspannung — Viskosität.

Kolloidchemie der Eiweißkörper

Von Prof. Dr. **Wo. Pauli** (Wien) und Dr. **E. Valkó** (Ludwigshafen), **2.,** völlig neubearbeitete Auflage. XIV, 356 Seiten, mit 152 Abb. und 121 Tab. *(Handbuch der Kolloidwissenschaft Band 6)* (1933) RM 28.—, geb. RM 30.—.

Das Buch bringt viel mehr, als es verspricht, nämlich eine vollkommene physikalische Chemie löslicher hochmolekularer Stoffe. Die schwierigen Probleme dieses Gebiets sind durchweg verständlich und anschaulich dargestellt, die schematischen Figuren und Tabellen gut gewählt, die mathematische Behandlung der Probleme auf das allernotwendigste Maß eingeschränkt. — Es ist im besten Sinne des Wortes ein klassisches Buch und jedem, der auf dem weiten Gebiet der Biokolloide arbeitet, als verläßlicher Führer zu empfehlen, zumal da es auch die wichtigsten Methoden kritisch bespricht.
Kolloid-Zeitschrift.

Kolloidchemie der Stärke

Von Prof. Dr. **M. Samec,** Laibach. XX, 509 Seiten, mit 51 Abb. und 286 Tab. *(Handbuch der Kolloidwissenschaft Band 2)* (1927) RM 27.—, geb. RM 28,80.

INHALT (auszugsweise): Allgemeine Charakteristik der Stärkesubstanzen — Die Elementarmolekel der Stärke — Der Aufbau des Stärkekornes — Physikalische Eigenschaften der Stärkekörner — Das Stärkekorn als Sorbens — Verkleisterung der Stärke — Der Stärkekleister und die Stärkelösung — Die wichtigsten zur Charakterisierung der Stärkelösungen benutzten Eigenschaften — Die Stärkesubstanzen als Schutzkolloide — Stärkesubstanzen als Sorbendum — Alterungen der Stärkelösungen — Fällung der Stärkesubstanzen — Die Alkalistärke — Die Formaldehydstärke — Stärkeester — Dextrine.

Die Globuline

Von Prof. Dr. **Mona Spiegel-Adolf.** XVI, 452 Seiten, mit 68 Abbildungen und 300 Tab. *(Handbuch der Kolloidwissenschaft Band 4)* (1930) RM 29.50, geb. RM 31.50.

Das Buch ist ganz vortrefflich und stellt einen wertvollen Behelf für Physiologen, Chemiker und Immunitätsforscher wie für den experimentellen medizinischen Forscher überhaupt dar.
Wien. med. Wochenschrift.

Diese Monographie verdient unter den Medizinern einen möglichst großen Leserkreis zu finden. Für alle medizinischen Laboratorien und Kliniken, in denen an den genannten Fragen gearbeitet wird, dürfte das Buch als Führer geradezu unentbehrlich sein.
Münch. med. Wochenschrift.

Elektrizität u. Eiweiße insbesondere des Zellplasmas

Von Dr. **Hans Pfeiffer,** Bremen. XII, 149 Seiten, mit 7 Abb. *(Wissenschaftl. Forschungsberichte Band 21)* (1929) RM 9.—, geb. RM 10.20.

Das Werk steht auf einer hohen wissenschaftlichen Stufe. . . . Bei der zunehmenden Bedeutung, die die Elektrizität für die Betrachtung aller Naturvorgänge gewinnt, sei dieses Werk allen, die sich für diese modernste Richtung der Biologie interessieren, aufs angelegentlichste empfohlen.
Schweiz. med. Wochenschrift.

Das ungemein interessante und lesenswerte Buch, das ein gewaltiges Literaturmaterial über den Gegenstand bringt, führt den Leser in physikalisch-chemische Eigenschaften des Eiweißes und in die sich daraus ergebenden biologischen Probleme ein. Es dürfte kein Werk vorliegen, das in so knapper Form so die schwierigste Materie behandelt und zugleich an der Hand der Literaturzitate ermöglicht, tiefer in den Stoff einzudringen.
Wien. med. Wochenschrift.

Kolloidchemie des Protoplasmas

Von Dr. **W. W. Lepeschkin,** früher o. ö. Professor an der Universität Kasan, jetzt Professor am Physiolog. Institut der Universität Wien. **2.,** erweiterte und vollst. umgearbeitete Auflage. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 47)* XII, 244 Seiten, mit 29 Abb. (1938) RM 18.—, geb. RM 19.—.

Die Kolloidchemie des Protoplasmas als Grundlage der Zellphysiologie ist für das tiefere Verständnis der Probleme der Physiologie, Pharmakologie, Histologie, Bakteriologie, Desinfektionslehre und der Medizin im weiteren Sinne von größter Wichtigkeit, so daß die 2., völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage dieses Buches als erschöpfende Übersicht unserer heutigen Kenntnisse über Kolloidchemische Eigenschaften der lebenden Materie lebhaft begrüßt werden wird. Der Verfasser, der maßgeblich an der Entwicklung dieses Gebietes gearbeitet hat, vermittelt nicht nur den derzeitigen Stand der Wissenschaft, sondern er entwickelt eigene neue, zur Klärung mancher Unklarheiten wichtige Theorien.

Kolloidik **Eine Einführung in die Probleme der modernen Kolloidwissenschaft**

Von Priv.-Doz. Dr. **A. von Buzágh,** Adjunkt am II. Chemischen Institut der Königl. Ung. Universität Budapest. XII, 323 Seiten, mit 68 Abbildungen und 18 Tabellen. (1936) RM 15.—; geb. RM 16.50

Einführung in die Lehre von den Kolloiden

Unter Mitarbeit von **H. Bechhold, R. Brill, F. Erbe, E. A. Hauser, E. Heymann, L. Hock, R. Schwarz.** Herausgegeben von Professor Dr. **H. Bechhold.** VIII, 160 Seiten, mit 86 Abbild. *(Kolloidkurse des Instituts für Kolloidforschung, Frankfurt a. M., Band 1)* (1934) RM 9.—, geb. RM 10.—.

Die Kapitel, jeweils von besonders hervorragenden Fachgelehrten geschrieben, vermitteln einen wirklich allgemeinverständlichen Überblick über den heutigen Stand der Kolloidchemie und -physik. *Klin. Wochenschrift.*

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen. Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig. 11., unveränderte Auflage. XII, 325 Seiten, mit 43 Abb. und 7 Tafeln. (1937) Kart. RM 10.80.

Ostwald's „Welt" ist das meistgelesene Buch über Kolloidchemie.

Theoretische Grundlagen zum Aufbau einer Biologischen Medizin

Von Prof. Dr. **Karl Koetschau,** Direktor der Universitätsklinik und Poliklinik für Biologische Medizin, Jena und Prof. Dr. **Adolf Meyer,** Hansische Universität, Hamburg. XVI, 217 Seiten, mit 8 Abbildungen und 1 Klapptafel. *(Wissenschaftl. Forschungsberichte Band 40)* (1936) RM 12.—, geb. RM 13.—.

INHALT: **I. Ursachen, Verlauf und Auflösung der Krise des biologischen Denkens.** 1. Antike und moderne Naturwissenschaft — 2. Definitionsprobleme — 3. Das Mechanismus-Vitalismusproblem als Ableitungsproblem — 4. Das Leib-Seele-Problem. **II. Hauptprobleme und Erkenntnisweg der holistischen theoretischen Biologie und Psychologie.** 1. Vorfragen — 2. Phänomenologie des Organischen — 3. Axiomatik des Organischen — 4. Typologie des Organischen — 5. Physiologie des Organischen — 6. Phylogenie (Historie) des Organischen — 7. Folgerungen für den Aufbau einer holistischen Psychologie. **III. Die Krise der Medizin und ihre den biologischen parallelen Probleme, deren Auflösung durch die biologische Medizin.** 1. Gemeinsamer Ursprung des biologischen und des medizinischen Denkens — 2. Gegen den einseitigen physikalisch-chemischen Wissenschaftsbegriff in der heutigen Medizin — 3. Ältere Autoren über den Begriff der Wissenschaft — 4. Das mechanistische Denken in der Medizin. **IV. Gesetz und Regel.**

Handbuch des praktischen Desinfektors

Ein Leitfaden für den Unterricht und ein Nachschlagebuch für die Praxis. Von Dr. phil. **Karl Greimer.** Neubearbeitet von Dr. **Herbert Michael,** Kustos am Hygiene-Museum Dresden. 3. völlig neubearbeitete Auflage. XII, 215 Seiten, mit 44 Abbildungen. (1937) Geb. RM 6.—.

Entomologie **Mit besonderer Berücksichtigung der Biologie, Ökologie und Gradationslehre der Insekten.**

Von Dr. phil. **Walter Speyer,** Regierungsrat und Mitglied der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Leiter der Zweigstelle in Stade (Hann.). XI, 194 Seiten. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 43)* (1937) RM 13.—, geb. RM 14.50.

Tabelle XXIII.

Zelluloseazetat in Azeton, Bestrahlungsversuch. $T = 19{,}3°$; $p = 84{,}5$ mm Hg; $\eta_r = 2{,}0080$.

Bestrahlungszeit	η_r
5	1,986
10	1,927
16	1,818
21	1,766
25	1,743
30	1,730
35	1,687
37	1,667
40	1,630
45	1,608
50	1,545

Es sei noch darauf hingewiesen, daß Unterschiede im Verhalten der Zelluloseazetatsole bei Gegenwart und Abwesenheit von Sauerstoff nicht auftreten. Damit ist jedoch noch nicht gesagt, daß Spuren von Sauerstoff nicht in irgendeiner Weise eine Rolle spielen können.

Die Apparatur kann darauf eingerichtet werden, daß die Herstellung des Soles, die Bestrahlung und die Messung in Stickstoffatmosphäre vorgenommen werden können. Die Herstellung erfolgt dann in einem direkt mit den Vorratsröhren in Verbindung stehendem Aggregat.

Die angeführten Beispiele für die Untersuchung der Zeitabhängigkeit lassen derzeit noch keine Schlüsse in irgendeiner Richtung zu. Sie seien nur angegeben, um zu zeigen, welche Möglichkeiten sich hier eröffnen.

VII. Ausblicke.

In der beschriebenen Weise sind auf Strukturviskosität und UV-Strahleneinfluß folgende Systeme untersucht worden:

1. Gelatine in Wasser.
2. Agar in Wasser.
3. Stärke in Wasser.
4. Zellulose (aus Verbandwatte) in Schwefelsäure.
5. Zellulose (aus Verbandwatte) in Phosphorsäure.
6. Baumwollinters in Schwefelsäure.
7. Baumwollinters in Phosphorsäure.
8. Viskose-Zellwolle (Plavia) in Schwefelsäure.
9. Viskose-Zellwolle (Plavia) in Phosphorsäure.
10. Zelluloseazetat (Azeta) in Azeton.
11. Zelluloseazetat (Azeta) in Methylenchlorid.
12. Paraffin in Tetrachlorkohlenstoff.

Außer an den Paraffinsolen konnte in allen Fällen Herabsetzung der Viskosität infolge der Bestrahlung festgestellt werden. Immer war gleichzeitig auch Strukturviskosität vorhanden, welche dabei vernichtet wurde. Die Strahlenwirkung äußert sich also nicht allein in einer einfachen Viskositätsverminderung; sie greift besonders in die Anteile der Fließeigenschaften des Soles ein, welche seinem strukturellen Aufbau zuzuordnen sind. Wir kennen aber aus den mannigfachen Untersuchungen Wo. Ostwald's und aus der Reihe der Abhandlungen W. Philippoff's, welche Wichtigkeit dieser „Fließanomalie" der Sole zugemessen wird[6]).

Es hat sich der Ausdruck „anomal" für diese Erscheinung eingebürgert. Anomal sagt man im Vergleich zur normalfließenden Newton'schen Flüssigkeit. Im Fall kolloider Dispersitäten gelten andere Gesetze oder ist die Gültigkeit von allgemeinen Gesetzen auf kleinere Bereiche beschränkt. Von diesem Gesichtspunkt aus sind dann auch die Verhältnisse bei den Solen normal und nur dem anderen Zustand der Materie entsprechend.

Es ist dasselbe, wenn man alle möglichen Gleichungen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen in Lösung aufstellt. Dort wird man in allen diesen Fällen auch nicht von „anomalen" Verhältnissen im Gegensatz zu normalen sprechen, in denen die Arrhennius'sche Gleichung gilt. Auch ihr Bereich ist, genau so wie die Gültigkeit des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes beschränkt. Die Verhältnisse sind aber trotzdem noch nicht anomal, wenn die Grenzen der Gesetze innerhalb unserer experimentellen Möglichkeiten liegen.

In diesem Sinne können wir also sagen: Der Gültigkeitsbereich des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes wird durch die Bestrahlung erweitert — oder es wird überhaupt erst einer geschaffen.

Diese an sich rein phänomenologische Deutung der Strahlenwirkung reiht sie neben die anderen Einflüsse (z. B. die mechanischen und thermischen), welche in die Strukturen der Sole eingreifen.

Es ist noch verfrüht, sich etwa darauf festzulegen, daß chemische Änderungen am Molekül erfolgt sind; sei es derart, daß „Makromoleküle" sukzessive abgebaut werden — was einem Depolymerisationsvorgange entspräche — oder daß irgendwelche Molekülgruppen (z. B. $-NH_2$ und ähnliche) vom Hauptkomplex getrennt würden. Allein die bisher beobachtete Irreversibilität ist dafür noch kein Beweis. Man kennt auch Strukturänderungen an Solen, welche nur teilweise reversibel sind und die anscheinend nichts mit

[6]) Eine Auswertung der Messungen in „Fließkurven" erfolgt in einer weiteren Mitteilung.

einem chemischen Abbau der Moleküle zu tun haben.

Die Kinetik kennt durchaus die Erscheinung, daß Gleichgewichte nur von einer Seite aus erreicht werden oder daß die Einstellung von der anderen Seite aus viel langsamer erfolgt. Es sind also die kinetischen Koeffizienten der reversiblen Reaktion in einer der beiden Richtungen unendlich klein. Derartige scheinbare Ungleichgewichte sind in Wirklichkeit keine und man braucht in ihnen auch nicht einen Verstoß gegen den zweiten Hauptsatz zu erblicken.

Die allgemeine oder „Baur'sche Kinetik"[7]) beinhaltet diese Möglichkeiten, welche in der Guldberg'schen ausgeschlossen sind. Das Postulat dieser allgemeinen Kinetik ist nach A. Skrabal[8]) die Abhängigkeit der Koeffizienten von der Reaktionsrichtung: Sie müssen nur aus thermodynamischen Gründen in der Beziehung:

$$\frac{k_1}{k_2} \quad \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = K$$

$$\left(A \underset{k_2,\,\lambda_2}{\overset{k_1,\,\lambda_1}{\rightleftharpoons}} B\right)$$

zueinander stehen. Im Grenzfall $k_1 = \lambda_1$ und $k_2 = \lambda_2$ geht die allgemeine in die Guldberg'sche Kinetik über.

Die Lehren von der Zeitabhängigkeit chemischer Reaktionen auf die hier stattfindenden Vorgänge zu übertragen, erscheint geboten und erlaubt, nachdem die experimentelle Voraussetzung dazu in der beschriebenen Apparatur vorhanden ist.

Es soll weiter bei dieser Gelegenheit auf Erscheinungen hingewiesen werden, die als kinetische Phänomene in der gleichen Richtung liegen. M. Ulmann[9]) hat mit seiner Apparatur der isothermen Destillation vor einiger Zeit Änderungen des Dispersitätsgrades festgestellt, die ebenfalls beiderseitig nicht gleichschnell zu erreichenden Gleichgewichten entsprechen. Bei der Herstellung 0,7proz. Cellotrioselösungen stellen sich Gleichgewichte zwischen monomolekularem und dimolekularem Verteilungsgrad ein. Der ursprüngliche Ausgangspunkt der dimeren Verteilung kann durch Ausfrieren wieder hergestellt werden. Jetzt erfolgt aber die abermalige Einstellung der Gleichgewichtslage mit ganz anderer, viel rascherer Geschwindigkeit. Es sei dies nur als Beispiel dafür angeführt, daß eine E weiterung der Guldberg'schen Kinetik zur al gemeinen, in der der Satz über die von beide Seiten gleiche Erreichbarkeit der Gleichgewicht nicht mehr gilt, keineswegs auf Reaktionsspiel chemischer Veränderungen beschränkt bleibt un daß rein physikalische Vorgänge davon nicht aus geschlossen sind.

Ganz allgemein gibt die Chemie der Hoch polymeren eine große Zahl von Rätseln in diese Hinsicht auf. Hier sind die scheinbaren Ungleich gewichte beinahe die Regel. Solche eigentüm liche Verhältnisse sind es aber auch, die die be sonderen Eigenschaften jener Stoffklasse be dingen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Kennt nisse der Strahlenwirkungen auf Sole und hoch polymer gebaute Festkörper auch in technische Hinsicht von Bedeutung werden kann.

Die Beobachtungen dieser Erscheinunge haben aber noch einen ganz anderen Grund: Di Strahlenwirkung ist keineswegs auf das UV be schränkt. Einen völlig analogen Effekt rufe Röntgenstrahlen hervor, und zwar gerad dann, wenn man die in der Therapie übliche Dosen anwendet. Das biologische Geschehen voll zieht sich aber vielfach in der kolloiden Größen ordnung. Die natürlichen Gewebe zeigen eine hochpolymeren Bau und ihre einfacheren un einheitlicheren chemischen Modelle sind z. B. di Gelatine, das Collagen oder die Zellulose. Di Körperflüssigkeiten sind zudem vielfach Sole.

Eine Strahlenwirkung auf Materie des hie betrachteten Dispersitätsgrades zeigt dem Medi ziner und besonders dem Röntgenologen eine neuen Weg, einen Weg, in dessen Richtung eins auch die exakte Lösung des Therapieproblems zu suchen ist.

Die Beeinflussung der Viskosität von Sole durch Strahlen besitzt schließlich ein Analogo in dem Einfluß derselben Art von Strahlen auf de Quellungsgrad von Geweben[10]). Es ist zu ver muten, daß die Parallelität der Erscheinunge sich bis in ihre Ursprünge fortsetzt. Unter den selben Voraussetzungen und gleichen Versuchs bedingungen, unter denen z. B. das Quellungs maximum eines Gelatineblättchens erhöht wird, kann auch die Viskosität eines Gelatine soles vermindert werden. Hier liegt ein weitere Hinweis für die praktische Anwendung in de

[7]) E. Baur, Helv. chim. Acta **17**, 504 (1934); E. Baur und G. Schindler, Biochem. Z. **273**, 381 (1934); **281**, 238 (1935).

[8]) A. Skrabal, Z. Elektrochem. **43**, 309ff. (1937).

[9]) M. Ulmann, Molekülgrößenbestimmung hochpolymerer Naturstoffe (Dresden und Leipzig 1936).

[10]) K. Staunig und J. Löbering, Strahlenther. **62**, 73 (1938); Radiologische Rundschau (im Druck); J. Löbering, Ber. dtsch. chem .Ges. **70**, 1963 (1937); K. Staunig und J. Löbering, Kolloid-Z. **79**, 319 (1938).

Medizin. Schon früher hat der eine von uns[11]) den Begriff der Quellung und Entquellung herangezogen, um auf dem Boden kolloidchemischer Betrachtungsweise das Bild jener Krankheit, welche man Arthritis deformans nennt, und ihrer Nebenkrankheiten in einheitlicher Weise verständlich zu machen.

Von K. Staunig[12]) ist aber auch schon die Röntgentherapie der A. d. eingeführt worden. Die Effekte dieser Therapie wiesen darauf hin, daß die Röntgenstrahlen Veränderungen von physikalischen Eigenschaften jener Systeme hervorrufen, in denen sich der Knorpel in vivo befindet.

Die Medizin allein, welche hierin unvorbereitet ist — selbst die medizinische Röntgenologie —, weiß mit einem solchen Effekt nichts anzufangen. Erst wenn sie praktische Aufgaben damit lösen kann, etwa die Bestimmung der Röntgensensibilität einer Geschwulst, wird von selbst das Bedürfnis nach Anwendung rege werden. Ganz abgesehen davon, daß sich Hinweise auf das Wesen der Geschwülste ergeben werden.

Eine systematische Untersuchung von Strahlenwirkungen auf Materie in kolloidem Verteilungszustand und auf hochpolymere feste Gebilde hat also auch einen ideellen Grund: sie verbindet die Kolloidchemie mit der Medizin — eine Notwendigkeit, die ja auf der diesjährigen Tagung besonders zum Ausdruck kommen soll.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der der Einfluß von Strahlen auf die Viskosität beobachtet werden kann. Das Viskosimeter ermöglicht die Untersuchung der Strukturviskosität und das Studium der Zeitabhängigkeit der Strahlenwirkungen.

2. Es wird eine Reihe normalfließender Flüssigkeiten und Lösungen auf Strahlenwirkungen geprüft. Viskositätsveränderungen konnten nicht beobachtet werden.

3. Von 12 anomal fließenden Solen konnte in 11 Fällen starke Strahlenwirkung festgestellt werden.

4. An Gelatine- und Stärkesolen werden die Verhältnisse etwas eingehender beschrieben.

5. Die Bestrahlung bewirkt 1. Viskositätsverminderung, 2. Verschiebung der Strukturviskosität, zum Teil Aufhebung im betrachteten Untersuchungsbereich.

6. Im Gegensatz zu den anderen Solen konnten an strukturviskosen Paraffinsolen keine Veränderungen beobachtet werden.

7. Am Beispiel von Gelatine-, Stärke- und Zellulosesolen wird gezeigt, daß die Apparatur geeignet ist, die Beeinflussung zeitlich zu verfolgen.

8. Es werden Betrachtungen angestellt, in welcher Richtung die Ursachen für die beobachteten Veränderungen zu suchen sind.

9. Die Bedeutung für die medizinische Röntgenologie wird hervorgehoben, und es werden praktische Therapieerfolge, die auf diesem Effekt zu beruhen scheinen, besprochen.

Diskussionsbemerkungen:

Weigand (Freiburg): 1. Frage nach der Dimensionierung der Apparatur und Menge der belichteten Substanzen.

2. Wurde außer u.-v. und Röntgenlicht auch Licht des sichtbaren Bereiches zur Einwirkung gebracht?

Gewehr (Freiburg): Durch die verhältnismäßig lange Bestrahlung muß doch unbedingt ein Abbau der Gelatine und des Zelluloseazetats stattfinden, so daß hierdurch die Abnahme der Viskosität ohne weiteres erklärt wird, während bei Paraffinlösungen keine Abnahme eintritt. Warum wird diese Frage noch offengelassen?

Marshall (Freiburg): Bei Nitrozellulose ist ein Abbau durch verschiedene Forscher vor einigen Jahren beschrieben worden. Es wurde gefragt, ob die Spannungen in der Viskositätsabnahme durch Spannungen der Lichtintensität oder Strahlungsintensität hervorgerufen werden.

Löbering (Innsbruck) Schlußwort: Zur Frage des Herrn Marshall möchte ich sagen, daß meines Wissens die bekannten Versuche an Nitrozellulose unter sehr viel anderen Bedingungen gemacht worden sind. Dort ist die Möglichkeit eines chemischen Abbaues sehr wahrscheinlich. Zur Frage des Herrn Gewehr: Die Festlegung darauf, daß bei allen infolge Bestrahlung auftretenden Viskositätsänderungen chemische Hauptvalenzen gelöst werden, scheint mir vorerst noch verfrüht. Allein aus einer Viskositätsverminderung — noch dazu in begrenztem Druckbereich — auf Abbau von Hauptvalenzketten zu schließen, ist zu gewagt. Viskositätsänderungen treten auch bei weniger einschneidenden Strukturverschiebungen der Sole auf.

[11]) K. Staunig, Theorie der Arthritis deformans (Dresden und Leipzig 1935).

[12]) K. Staunig in H. Meyer, die Röntgentherapie der chronischen Arthritiden. Lehrbuch der Strahlentherapie (Berlin 1926).

Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure.

Von H. Knöll (Frankfurt a. M.). (Eingegangen im September 1938)

Nach einer kurzen Schilderung des Phänomens der rhythmischen Fällungen nach Liesegang wird ein Mikrofilm gezeigt, der das Entstehen und Vergehen Liesegang'scher Ringe aus Harnsäure bei verschiedenen Vergrößerungen, im Hell- und Dunkelfeld, in natürlichem Zeitablauf und in Zeitrafferaufnahmen zeigt.

Das dem Film zugrunde liegende Phänomen der Bildung Liesegang'scher Ringe aus Harnsäure wurde von H. Knöll bereits in der Kolloid-Z. **82**, 76 (1938) veröffentlicht.

Der Film wurde in Zusammenarbeit mit Frl. Dr. Vollmar im Staatsinstitut für Experimentelle Therapie, Frankfurt/Main, aufgenommen.

Diskussionsbemerkungen:

Fricke (Stuttgart-N.): Die vom Vortragenden gezeigten Bilder waren wunderschön, vielleicht wohl die schönsten, die ich bisher gesehen habe.

Eine Erklärung des Phänomens kann natürlich nur auf Grund von sorgfältigen Festlegungen der Diffusions-(Konzentrations-)kurven versucht werden, wie sie z. B. Herr Ostwald durchgeführt hat und wie sie auch von mir zusammen mit K. Meyring an sehr einfachen Systemen (periodische Aussalzungen in Kapillaren ohne Gegenwart eines Kolloids) durchgeführt wurden. Es ergab sich dabei stets, daß in der Gegend der neuen Ausfällung immer eine höhere Übersättigung herrscht, als direkt hinter der schon vorhandenen letzten Fällung. Diese Erscheinung kann man allein auf Grund normaler Diffusions- und Fällungsvorgänge verstehen.

Spiralen bekamen wir nur selten. Jedenfalls wachsen die Spiralen stets in ein Gebiet höherer Übersättigung hinein. Es wäre sehr zu wünschen, daß periodische Fällungen mehr sorgfältig durchanalysiert würden unter Festlegung der Konzentrationskurven. Dann würden wohl auch die Spiralen klarer werden.

Kieser (Beuel a. Rh.): Unter Hemmungskörpern der Gelatine wird hier wohl das verstanden, was Steigmann zuerst bei der Gelatine so genannt hat? Also Substanzen, die das Wachsen von Halogensilberkristallen in Gelatine verzögern.

Koenig (Karlsruhe): Der gezeigte Film gibt eine schöne Veranschaulichung der Löslichkeitsverminderung bei Teilchenvergrößerung. Zusatz zur vorigen Diskussionsbemerkung: jeder Keimbildung geht eine Schwarmbildung voraus. Auch bei spiralförmiger Fällung müssen hochdisperse Keime entstehen, die Spirale wächst ja nicht wie ein Einkristall. Bedingung für Spiralbildung kann nur eine stetige Verschiebung des Beginns der rhythmischen Ausscheidung sein, so daß nach einer Drehung um 360° Ring 1 mit Ring 2 zusammenfällt.

Jung (Stuttgart): Spiralbildung bei Liesegang'schen Ringen:

Eine kleine Unstetigkeit im ersten Anfang der Ringbildung bildet das erstemal eine zeitliche Verschiedenheit der Ringbildung. Eine einmal so entstandene Spirale muß notwendig dann als solche weiterwachsen.

Es genügt also, daß irgendwann einmal ein Ring sich nicht völlig schließt und am freien Ende weiter wächst. An der Theorie der Ringbildung ändert ein solcher Vorgang nichts.

Ostwald (Leipzig) fragt, ob auch Niederschlagsspiralen beobachtet worden sind. (Der Vortragende antwortet: Gelegentlich.)

Das Problem der Liesegang-Ringe liegt zunächst in der Deutung der Gründe für das Aufhören der Niederschlagsbildung trotz Vorhandenseins von an und für sich genügend hohen Konzentrationen der beiden Reaktionskomponenten. Für das Entstehen dieser Zwischenzonen wird noch in neuester Zeit (vgl. z. B. K. Neumann und V. Corteanu, Koll.-Z. **84**, 130, 1938) die Theorie der metastabilen Grenze herangezogen, nach deren Überschreitung also erst die neue Fällung erfolgen soll. Das Auftreten von Niederschlagsspiralen scheint mir aber zu demonstrieren, daß das Auftreten metastabiler Zustände nicht für den Liesegang-Effekt nötig und verantwortlich sein kann. Hier gibt es keine „diskontinuierlichen" Niederschlags- und niederschlagsfreien Zonen, sondern nur kontinuierliche Schichtungen mit den stereometrischen Besonderheiten zweidimensionaler oder dreidimensionaler Spiralen (Ringspiralen im Plattenversuch und Bandspiralen im Zylinderversuch; vgl. Kolloid-Z. **36**, 380, 1925; **40**, 144, 1926 usw.). So wenig ich daran zweifle, daß metastabile Zustände, Keimwirkung usw. existieren — für die Theorie der Liesegang-Ringe spielen diese Faktoren meiner Meinung nach nur eine sekundäre Rolle, und noch allgemeinere Variablen, wie etwa das Massenwirkungsgesetz und die quantitativen Kennzeichen der Diffusionsgradienten erscheinen mir hier maßgebend (siehe obige Zitate), wofür ich im Auftreten der kontinuierlichen Spiralen ein besonders nachdrückliches Ausrufezeichen erblicke. Zum Entstehen solcher Spiralen genügen freilich nicht beliebige kleine Unstetigkeiten im ersten Anfang der Ringbildung. Dies ergibt sich schon daraus, daß vielfach auch bei der normalen Ringbildung die Ringe „in sich" unstetig entstehen. Es bilden sich zunächst an verschiedenen Stellen der Peripherie punktförmige Niederschläge, die sich nach beiden Seiten hin vergrößern und dann sich sekundär zu einem geschlossenen Ring, nicht aber zu einer Spirale vereinigen. Soweit mir bekannt, ist es bisher nicht gelungen, Niederschlagsspiralen willkürlich zu erzeugen. Ich selbst habe mit mehreren Mitarbeitern versucht, Spiralen durch Erzeugung sehr verschiedenartiger „anfänglicher Unstetigkeiten" zu erhalten, ohne daß dies uns bisher wunschgemäß gelungen ist. Es wäre auch für die Theorie ein sehr wichtiger Fortschritt, wenn die wunschgemäße Erzeugung Liesegang'scher Spiralen einwandfrei gelingen würde.

Über die Abhängigkeit des direkten Färbevorganges bei Zellulosefasern von ihrem Feinbau.

Von W. Schramek und J. Helm (Dresden).

(Eingegangen am 20. Oktober 1938)

Besonders bei der Untersuchung regenerierter Zellulosefasern wurde wiederholt beobachtet, daß im Faserquerschnitt verschiedene Ionen mit verschieden intensiver Färbung und auch unterschiedlicher Farbtönung auftreten. Den Beobachtungen Prestons, Oharas und Krügers und Rudows wird neues Experimentalmaterial hinzugefügt, und den Erscheinungen sowohl vom Standpunkte der Theorie der substantiven Färbung als auch unter Berücksichtigung des Aufbaues der Fasern eine erweiterte und teilweise neue Deutung gegeben.

Gelegentlich unserer Arbeiten über den Feinbau von regenerierten Zellulosefasern haben wir wiederholt die Beobachtung machen können, daß diese Fasern keine homogenen Gebilde darstellen, sondern konzentrische Zonen aufweisen, die sich sowohl durch ihre Dichte als auch in der Art ihres Mizellargefüges, gekennzeichnet durch Größe und Orientierung der Aggregate, unterscheiden.

Schon Preston (Transactions of Chem. Soc.) hat 1931 auf das Vorhandensein einer besonderen Randstruktur hingewiesen. Er bringt sie in Zusammenhang mit hydrodynamischen Vorgängen, die sich beim Durchtritt der Spinnmasse durch die Spinndüse abspielen. Seine Anschauungen sind durch neuere Erkenntnisse vielfach überholt und werden gelegentlich richtig gestellt werden müssen.

Auch Ohara (Scientific Papers of the Institut of physical and chemical research, Tokio 1934) beobachtet verschiedene konzentrische Zonen, die sich besonders durch unterschiedliche Farbstoffaufnahme erkennen lassen. Einer schmalen, scheinbar tief gefärbten Faserhaut schließt sich eine helle Zone an, der ein tiefer gefärbter Kern folgt. Dieser Kern zeigt zudem einen anderen Farbton, als der Rand, woraus Ohara ableitet, daß der Dispersitätsgrad des Farbstoffes in den verschiedenen Zonen verschieden sei. Dieser Unterschied sei hervorgerufen durch die verschiedene Dichte des Fasergels, in das in Abhängigkeit von der Dichte nur Farbstoffteilchen bestimmter Dispersitätsgrade hinein diffundieren können. Doch scheint es uns, daß Ohara nur eine Teilerscheinung beobachtet hat, so daß seine Folgerungen den Kern der Sache nicht treffen.

Näher schon scheint den wirklichen Vorgängen bei der Farbstoffaufnahme von regenerierten Zellulosefasern die Arbeit von Krüger und Rudow zu kommen. Sie stellen durch spektrographische Messungen fest, daß durch das Aufziehen des Farbstoffes auf die Faser eine Verschiebung der Lichtabsorption nach der langwelligen Seite des Spektrums stattfindet, daß demnach der Farbstoff im adsorbierten Zustande einen geringeren Energieinhalt haben müsse als in der wässerigen Lösung.

Die Größe der Verschiebung, die Krüger und Rudow messen, soll unabhängig von der Feinstruktur des Fasergels sein, eine Ansicht, die nach unseren Experimentalergebnissen überprüft werden muß.

Wir haben schon seit längerer Zeit die Färbung von Faserquerschnitten auf dem Objektträger zur Aufklärung ihres Aufbaues benutzt und die vorgelegten Experimentalergebnisse sollen auch in Zukunft dazu dienen, die Strukturelemente regenerierter Fasern zu erkennen. Wir sind uns bewußt, daß bei der ungeschnittenen Faser der Färbevorgang sich anders abspielen kann als im Querschnitt, da der bei vielen Fasern dichtere Fasermantel als semipermeable Membran wirkt und ebenso das Hineindiffundieren des Farbstoffes in das Faserinnere beim Färben, wie das Herausdiffundieren des Farbstoffes beim Waschen der gefärbten Faser beeinflußt.

Jedoch ist die Rolle, welche die einzelnen Aufbauelemente regenerierter Fasern bei der Farbstoffaufnahme spielen, im Schnitt eindeutiger zu erkennen und eine Strukturanalyse dadurch möglich.

Zunächst aber müssen die hierbei gemachten Beobachtungen in Einklang gebracht werden mit den bisherigen Erkenntnissen der Theorie der Färbevorgänge. Erst völlige Klarheit in dieser Richtung berechtigt zu exakten Folgerungen über den Aufbau der untersuchten Fasern.

Die hier gezeigten Mikrophotographien stellen zum Teil Querschnitte durch Fasern dar, die als der Urzustand der beim Spinnprozeß aus Viskoselösungen gewonnenen Spinnfasern aufzufassen sind. Das heißt, die Fasern wurden nicht von der Spinndüse abgezogen, sondern lediglich durch Auspressen aus der Düse in das Fällbad gewonnen, in diesem Zustande entschwefelt, gebleicht und in ihrer Struktur bis zum fertigen mikroskopischen Präparat durch allmähliches Verdrängen des Quellungswassers durch das Einbettungsmedium (Paraffin) in ihrem ursprünglichen Zustande weitgehend erhalten.

Nach Herstellung der Querschnitte und ihrer Fixierung auf dem Objektträger (Eiweißglyzerin oder Wasserglas) wurde das Einbettungsmedium entfernt und das Lösungsmittel wieder allmählich durch Wasser ersetzt.

An diesen Querschnitten wurde dann der Färbevorgang untersucht. Auf die morphologischen Folgerungen soll hier nur andeutungsweise und in Beziehung zur Theorie des Färbevorganges eingegangen werden.

Nach den bisherigen Anschauungen über die Vorgänge beim Färben von Zellulosefasern mit sogenannten substantiven Farbstoffen wird der Färbevorgang durch folgende Größen beeinflußt:

1. Durch die Adsorptionsfähigkeit der inneren Oberflächen des Fasergels, bzw. durch die Affinität der Zellulosemoleküle zu den Farbstoffmolekülen.

2. Durch die Molekül- bzw. Aggregatgröße des gelösten Farbstoffes.

3. Durch die Konzentration des Farbstoffes in der Farbstofflösung und die Farbstoffkonzentration an der Grenzfläche Fasergel-Farbstofflösung.

4. Durch den elektrolytischen Zustand der Farbstofflösung. Ruggli formuliert das substantive Aufziehvermögen von Farbstoffen auf Zellulosefasern:

Aufgezogenes—Abgezogenes = Substantivität. Man kann auch sagen:

Adsorbiertes—Wiederabgelöstes = Affinität. Nun läßt sich jeder in Wasser lösliche Farbstoff zur Adsorption an Zellulosefasern bringen, und zwar zunächst an der Grenzfläche Farbstofflösung—Faser, und in weiterer Folge an den inneren Oberflächen der Faser.

Die Einflüsse, unter denen diese Adsorption begünstigt oder verzögert wird, sind so mannigfaltig, daß es unmöglich ist, bei einheitlich gewählten Färbebedingungen das Aufziehvermögen des Farbstoffes an sich zu charakterisieren.

Nimmt man aber die überhaupt aufgezogene oder von der Faser adsorbierte Farbstoffmenge als eine gegebene Größe an, so bildet sie beim Auswaschvorgang die Grundlage des sich einstellenden Gleichgewichtes zwischen Faser, Wasser und Farbstoff und die Substantivität ist dann ein Quotient, der um so kleiner wird, je mehr Farbstoff wieder in Lösung geht. Auf die Notwendigkeit, das Substantivitätsgleichgewicht durch ein konzentrationsabhängiges Gleichgewichtsdiagramm auszudrücken, wurde bereits an anderer Stelle hingewiesen. W. Schramek und H. Rümmler, Kolloid-Beih. **47**, 133 (1938).

Zu den Farbstoffen, die in ihren wässerigen Lösungen molekular aufgeteilt sind, gehören viele saure Wollfarbstoffe. Bei genügend kleinem Molekül werden sie von allen Faserteilen fast spontan aufgenommen. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist also groß gegenüber den im Fasergel gegebenen Widerständen. Aber auch hier schon ist der Unterschied in der Diffusionsgeschwindigkeit oder der Aufnahmegeschwindigkeit verschiedener Schichten besonders beim Auswaschen deutlich wahrnehmbar. Die Farbstoffe dieser Gruppe werden jedoch noch vollständig aus allen Faserteilen ausgewaschen. Es besteht also keine Substantivität.

Ist das Farbstoffmolekül größer, oder gar langgestreckt, so ist der Färbevorgang nicht mehr in allen Faserteilen reversibel.

Sowohl beim Färbevorgang als auch beim Auswaschen zeigen diese Farbstoffe, die noch nicht zu den „direkt ziehenden" Baumwollfarbstoffen gehören, bereits alle Merkmale substantiver Farbstoffe.

Das heißt, die Farbstoffaufnahme erfolgt zunächst im Kern der Faser, während die äußere Faserzone, die wir schon früher als Fasermantel bezeichnet haben, den Farbstoff sehr viel langsamer aufnimmt. Dieser Unterschied ist bei einigen substantiven Farbstoffen so groß, daß selbst bei sehr langer Färbedauer ein nennenswertes Anfärben des Fasermantels überhaupt nicht erfolgt. Wird ein derartig gefärbter Faserschnitt auf dem Objektträger mit destilliertem Wasser ausgewaschen, so gibt der Faserkern den Farbstoff zuerst wieder ab und wird in kurzer Zeit fast vollkommen entfärbt, während die Farbstoffanteile, die in den Fasermantel eingedrungen sind, nur sehr viel langsamer an das Waschwasser abgegeben werden.

Diese Umkehrbarkeit des Färbevorganges läßt den Schluß zu, daß diejenigen Faserteile, welche den Farbstoff rasch aufnehmen und ebenso rasch wieder abgeben, ein weniger dichtes Gefüge besitzen als die übrigen Faserteile, so daß die Diffusion des Farbstoffes nur wenig Widerstand findet, also die Diffusionsgeschwindigkeit groß ist. Da im Fasermantel die langsame Farbstoffabgabe an das Waschwasser auch in erster Näherung der langsamen Farbstoffaufnahme entspricht, ist der Schluß zulässig, daß in diesen Faserteilen der Widerstand gegen die Diffusion größer, d. h. also, daß hier das Fasergel dichter ist als im Faserkern und so nur eine geringe Diffusionsgeschwindigkeit zuläßt.

a b

Fig. 1. Bordo extra.
a) Im Färbebade. b) Nach dem Spülen.

a b c

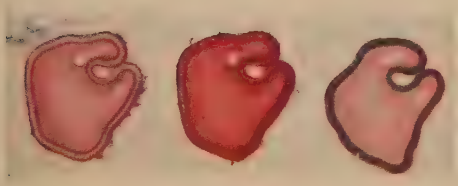
Fig. 2. Siriusgrün BL.
a) Beginn des Färbens.
b) Ende des Färbens. c) Nach dem Spülen.

a b c

Fig. 3. Malachitgrün.
a) Beginn des Färbens.
b) Nach Glaubersalzzusatz. c) Nach dem Spülen.

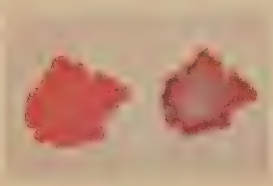
a b

Fig. 4. Baumwollreinblau 4 R.
a) Im Färbebade.
b) Nach dem Spülen.



a b c

Fig. 5. Kongorubin.
a) Beginn des Färbens.
b) Ende des Färbens. c) Nach längerem Spülen.



a b

Fig. 6. Kongorubin.
(Zellulose-Kunstspinnfaser anderer Struktur)
a) In der Färbelösung.
b) Nach längerem Spülen.

Es ist also die sogenannte Substantivität der Farbstoffe gegenüber Zellulosefasern abhängig von der Dichte des Fasergefüges.

Jedoch muß hier eine Einschränkung gemacht werden, denn es gibt substantive Farbstoffe, bei welchen die Umkehrung des Färbevorganges beim Auswaschen nicht eintritt. Zu diesen Farbstoffen gehört das von Ohara verwendete Oxaminblau 4 B.

Schon bei den meisten Baumwollfarbstoffen, die im rasch sich färbenden Faserkern sich ebenso rasch wieder auswaschen ließen, wurde beobachtet, daß der langsam färbende Faserrand den Farbstoff mitunter so langsam an das Waschwasser abgab, so daß in der gleichen Zeit, die für das Färben verwendet wurde, eine Entfärbung kaum wahrgenommen werden konnte. Eine vollkommene Umkehrung des Färbevorganges besteht demnach nicht in allen Faserteilen.

Hierdurch findet die schon früher auch von anderen Forschern ausgesprochene Vermutung eine gewisse Bestätigung, daß der nach der Adsorption sich einstellende Kräfteausgleich zwischen Zellulosefaser und Farbstoffmolekül andere Gleichgewichtsverhältnisse bedingt, als während des Vorganges der Adsorption. Darüber aber, wodurch diese Änderung des Gleichgewichtes zu Gunsten der Haftfestigkeit des Farbstoffes an der Zellulosefaser hervorgerufen wird, konnten lediglich theoretische Vermutungen ausgesprochen werden. Experimentale Hinweise konnten jedoch nicht gegeben werden.

Es scheint uns nun, daß die Beobachtungen von Krüger und Rudow zur Erklärung dieser Gleichgewichtsverschiebung einen wesentlichen Beitrag liefern. Die Feststellung, daß die Lichtabsorption des Farbstoffes nach der Adsorption des Farbstoffes durch die Faser eine Verschiebung nach langen Wellen erfährt, was nur durch Verringerung des Energieinhaltes des Farbstoffmoleküls erklärt werden kann, zwingt zu dem Schlusse, daß die Farbstoffmoleküle durch die Adsorption an den geordneten inneren Oberflächen der Zellulosefasern eine gegenseitige Orientierung erfahren, durch welche ebenso, wie bei der Kristallisation der Farbstoffe, durch Veränderung des Energieinhaltes der Farbstoffmoleküle die Lichtabsorption nach der langwelligen Seite des Spektrums verschoben wird.

Hierfür finden sich zahlreiche Beispiele in der Reihe der substantiven Baumwollfarbstoffe. Der Beobachtung dieser Verschiebung der Lichtabsorption durch das Aufziehen des Farbstoffes auf die Zellulosefaser in den von uns angewendeten Faserschnitten zeigt aber außerdem, daß der Fasermantel diese Änderung des Energiezustandes des adsorbierten Farbstoffes viel klarer hervortreten läßt als der Kern, so daß zunächst geschlossen werden könnte, daß der Fasermantel infolge höherer Orientierung der Zellulosebausteine auch imstande ist, die Ordnung der Farbstoffmoleküle vollkommener hervorzurufen. Ein Beispiel hierfür ist das Baumwollreinblau R, bei welchem der Faserkern sich violett anfärbt, während der Faserrand rein blau erscheint.

Wäscht man nun einen derartig gefärbten Faserschnitt mit destilliertem Wasser aus, so findet die bereits geschilderte weitgehende Entfärbung des Faserkernes statt, die verbleibende schwache Färbung aber ist nicht mehr violett, sondern ebenfalls rein blau wie der Fasermantel.

Diese Tatsache läßt zunächst erkennen, daß es zwei Arten der Farbstoffaufnahme an der Zellulosefaser gibt, und zwar:

1. Eine orientierte Adsorption mit geringem Energieinhalt des adsorbierten Farbstoffes, verbunden mit einer Verschiebung seiner Lichtabsorption nach langen Wellen, bei welcher sich nach erfolgter Anlagerung des Farbstoffes an die Zellulose auch eine Verschiebung des Ablösegleichgewichts gegenüber dem Aufziehgleichgewicht zugunsten seiner Haftfestigkeit einstellt.

2. Eine scheinbar weniger geordnete oder vielleicht ganz ungeordnete Adsorption, bei welcher die Verschiebung der Lichtadsorption des Farbstoffes nach langen Wellen, wenn überhaupt, so bestimmt wesentlich geringer ist. Der so aufgenommene Farbstoff zeigt ein praktisch reversibles Adsorptionsgleichgewicht.

Eine weitere Folgerung ergibt sich hieraus für die Art des Mizellargefüges der Zellulosefaser. Der Unterschied in der Menge des orientiert adsorbierten Farbstoffes im Fasermantel, wo sie groß ist, und im Faserkern, in welchem sie klein ist, deutet zum mindesten darauf hin, daß im Fasermantel diejenigen inneren Oberflächen überwiegen, welche den Farbstoff bei der Adsorption orientieren; während im Faserinnern, in welchem die orientierte Farbstoffadsorption sehr gering ist gegenüber der ungeordneten Farbstoffaufnahme, nur wenig den Farbstoff ordnende innere Oberflächen vorhanden sein können.

Weitere Folgerungen im Zusammenhange mit der demnächst zu veröffentlichenden Arbeit von Schramek und Zehmisch sollen in einer späteren Arbeit, die sich in Vorbereitung findet, gezogen werden.

Auch das Verhalten der basischen Farbstoffe scheint das eben Gesagte zu bestätigen. Die nichtreversible Farbstoffaufnahme des Malachit-

grün, der Methylenblaue (rasche Farbstoffaufnahme im Fasermantel, aber sehr langsame Abgabe des Farbstoffes an das Waschwasser), die wir durch die besondere Affinität der basischen Gruppen gegenüber dem Zellulosemolekül erklärten, zeigt ebenfalls die Verschiebung der Lichtabsorption des Farbstoffes nach langen Wellen. Die weniger geordnete Farbstoffaufnahme bei diesen meist vollständig molekular gelösten Farbstoffen findet sehr häufig erst nach Glaubersalzzusatz, und zwar nur im Faserkern statt, zeigt andere, und zwar bei kürzeren Wellen liegende Lichtabsorption und ist vor allen Dingen fast spontan auswaschbar.

Frey-Wyssling hat in einer eingehenden Arbeit über die Ursache des Dichroismus gefärbter Fasern die Frage aufgeworfen, ob die gerichtet adsorbierten Farbstoffteilchen bereits Bausteine submikroskopischer Kriställchen seien, oder ob diese Ausrichtung der Farbstoffmoleküle lediglich als eine Vorstufe der Kristallisation aufzufassen sei. Wir möchten durch die im folgenden beschriebene Beobachtung an Kongorubin in der gleichen Weise wie Frey-Wyssling der letzteren Auffassung zustimmen.

Erzeugt man nämlich eine sehr starke Färbung des gesamten Faserschnittes mittels Kongorubin, so erhält man zunächst eine gleichmäßige Rotfärbung von Fasermantel und Faserkern. Wäscht man dann intensiv mit destilliertem Wasser aus, so entfärbt sich der Faserkern sehr rasch, jedoch bleibt der Fasermantel zunächst in seiner roten Färbung erhalten. Aber bereits nach einiger Zeit verändert sich der Farbton des Fasermantels nach violett und läßt in zunehmendem Maße das Auftreten von blauen Pünktchen (offenbar Farbstoffkriställchen) erkennen, bis schließlich der Fasermantel vollständig von diesen tiefblauen Farbstoffkriställchen erfüllt ist, während die rote Färbung allmählich fast völlig verschwindet.

Daß diese Erscheinung nicht allein mit der dichten Packung des Fasermantels zusammenhängt, etwa in der Weise, daß der die Diffusion hemmende dichte Fasermantel eher eine Kristallisation als ein Auswaschen der Farbstoffanhäufung zuläßt, geht daraus hervor, daß ein Schnitt durch eine mit einem Fasermantel versehene Faser ganz anderer Bauart zwar auch die intensive Rotfärbung des Fasermantels mit Kongorubin bei leicht auswaschbarem Kristallkern zeigt, daß aber die Kristallisation des Farbstoffes im Fasermantel vollständig ausbleibt und die Rotfärbung sich nicht verändert, während die Kristallisation des Farbstoffes in anderen Faserbezirken in der Nähe des Randes vor sich geht. Hieraus lassen sich eine Reihe von diagnostischen Möglichkeiten für die Faserstruktur ableiten, die an einigen Zellwollfasern des Handels gezeigt werden könnten.

Diskussionsbemerkungen:

Hermans (Breda): Fragt, ob man bei Sedura-seide (Lilienfeldseide) auch einen Unterschied im färberischen Verhalten von Haut und Kern beobachtet und stellt die gleiche Frage mit Bezug auf die Schwarzafaser.

Weltzien (Krefeld): Wir haben mit Quellungsmitteln bei Seduraseide auch Ränder erhalten. Es ist nicht gesagt, daß Ränder, die sich färberisch bemerkbar machen, auch bei Quellung erkennbar werden müssen und umgekehrt.

Löbering (Innsbruck): G. Scheibe hat in letzter Zeit eine neue Polymerisationsart an Farbstoffmolekülen beobachtet. Dafür werden p-Elektronenwolken verantwortlich gemacht. Die Art der Polymerisation entspricht also nomenklatorisch einer Nebenvalenz-Polymerisation. Es wäre möglich, daß die von Herrn Schramek beobachtete Erscheinung durch eine solche Art von adsorbierender Nebenvalenz-Polymerisation erklärbar ist.

Diese Tatsache wäre auch von starkem wirtschaftlichem Interesse. Es könnte versucht werden, zwei Arbeitsvorgänge in der Ausrüstung von Zellwoll- und Mischgeweben zu vereinen:

1. Färbevorgang,
2. Knitterfestmachen.

Die Knitterfestigkeit einer Ware wird bisher durch kondensierende Harnstoffpräparate erreicht. Es findet hier ein Polymerisationsprozeß an oder in der Faser statt, wodurch die Biegeelastizität erreicht wird.

Beide Prozesse in einen zu vereinigen durch Anwendung polymerisierender Farbstoffe, sei es mit oder ohne Einfluß der Fasersubstanz, wäre sicher wünschenswert.

Untersuchungen über Schutzkolloide.

Von E. Sauer und W. Aldinger.

(Aus der Abteilung für technische Kolloidchemie des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.) (Eingegangen am 22. Oktober 1938)

Die hydrophilen Kolloide organischer Herkunft zeichnen sich meist durch große Beständigkeit des kolloiden Zustands aus, sie besitzen weiterhin die bemerkenswerte Eigenschaft, diese Beständigkeit auch auf andere, an sich wenig beständige Kolloide zu übertragen, wenn sie mit solchen zusammengebracht werden. Man bezeichnet bekanntlich diese Erscheinung als Schutzwirkung, die betreffenden Kolloide als Schutzkolloide.

Zsigmondy[1]) stellte als Ursache der Schutzwirkung fest, daß eine Vereinigung der Teilchen beider Arten von Kolloiden, also gegenseitige Adsorption stattfindet. Über die dabei wirksamen Kräfte äußerte er sich nicht näher.

Pauli und Mitarbeiter[2]) machen in ihren neueren Arbeiten rein chemische, elektrochemische und elektrostatische Beziehungen für die Teilchenvereinigung und die daraus entstehenden Erscheinungen verantwortlich. Diese Untersuchungen an physikalisch-chemisch wohldefinierten Solen, die durch Elektrodialyse und Elektrodekantierung weitgehend gereinigt waren, lehrten, daß die Schutzwirkung primär auf einer Reaktion bestimmter Gruppen an der Oberfläche der beiden Komponenten beruht.

Bei der großen praktischen Bedeutung der Schutzkolloide mußte es überraschen, daß die Frage, wieviel von dem zugesetzten Schutzkolloid nun tatsächlich an den lyophoben Solteilchen gebunden ist, noch nie untersucht worden ist. Die nachfolgenden Ausführungen beschäftigen sich daher mit Adsorptionsmessungen von Schutzkolloiden.

1. Arbeitsmethodik.

Will man die adsorbierten Mengen eines Schutzkolloids quantitativ bestimmen, so muß eine Trennung des geschützten Kolloids vom überschüssigen, nicht aufgenommenen und daher nicht zur Wirkung gelangten Schutzkolloid vorgenommen werden.

An Trennungsmöglichkeiten sind grundsätzlich vorhanden:

1. Die Ausnutzung irgendwelcher chemischer, kolloid- oder physikalisch-chemischer Unterschiede,

2. die Ausnutzung der durch das Zusammentreten der Teilchen bedingten Teilchenvergrößerung und

3. die Ausnutzung der Gewichts- und Teilchengrößenunterschiede und der daraus entspringenden Unterschiede in der Sedimentierbarkeit.

Zahlreiche Versuche mit Arsentrisulfidsol zeigten, daß es auch durch beliebig groß gewählte Elektrolytmengen nicht gelingt, ein geschütztes Kolloid auszuflocken, selbst wenn der Schutzkolloidzusatz die „Schutzzahl" nur um wenige Prozente überstieg. In Tabelle I ist eine derartige Versuchsreihe angeführt.

Tabelle I.

Angewandt: As_2S_3-Sol (0,2446 g/100 ccm). Gummiarabikum: 5 proz. Lösung.

Nr.	As_2S_3 ccm	Gu. arab. 5 Proz. ccm	NaCl 10 Proz. ccm	Verhalten
1	10	1,0	3	keine Flockung
2	10	0,20	3	keine Flockung
3	10	0,15	3	keine Flockung
4	10	0,12	3	keine Flockung
5	10	0,11	3	keine Flockung
6	10	0,10	3	Flockung
7	10	0,09	3	Flockung
8	10	0,08	3	Flockung

Versuch Nr. 5 zeigte auch bei Zusatz gesättigter Lösungen von Kochsalz, Chlorkalzium, Aluminiumsulfat usw. keine Flockung.

Gegenüber Fällungsmitteln verhält sich das geschützte Kolloid genau so wie das Schutzkolloid, d. h. es kann durch Elektrolyte nicht mehr gefällt werden, dagegen durch solche Zusätze, die das Schutzkolloid flocken.

Es wäre weiter an eine fraktionierte Ultrafiltration zu denken, da die Ultramikronen des Arsentrisulfids durch Anlagerung von Mizellen des hydrophilen Kolloids zweifellos eine Vergrößerung erfahren. Dieser Weg zeigte sich bei näherer Untersuchung als experimentell undurchführbar.

Als trennendes Agens kommt noch die Schwerkraft bzw. die Zentrifugalkraft in Betracht, da ja in Kolloidsystemen durch die Schwerkraft in

[1]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl. (Leipzig 1925), I., 227.

[2]) Wo. Pauli und Kitaj, Kolloid-Z. 82, 43 (1938) und ältere Arbeiten.

endlichen Zeiten keine Trennung der Phasen stattfindet.

Für die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung des überschüssigen Schutzkolloids ist aber erforderlich, daß das geschützte Kolloid völlig auszentrifugiert wird, während das überschüssige Schutzkolloid in dem gesamten Lösungsvolumen keine Entmischung erleiden darf.

Damit keine Sedimentation des Schutzkolloids erfolgt, darf nur mit relativ geringen Tourenzahlen zentrifugiert werden; das bedingt aber andererseits, daß an Stelle von hydrophoben Kolloiden feinteilige Suspensionen als Versuchsmaterial zu verwenden waren.

Die Berechtigung dieser Arbeitsweise ergibt sich aus der Tatsache, daß die grobdispersen Suspensionen hinsichtlich der zu untersuchenden Erscheinungen qualitativ dieselben Eigenschaften wie die hydrophoben Kolloidsysteme zeigen. Durch Zusatz von Elektrolytmengen, die den Schwellenwert überschreiten, wird der disperse Anteil ausgeflockt. Makroskopisch äußert sich dies zuweilen in einer Flockenbildung, immer aber in einer Erhöhung der Sedimentationsgeschwindigkeit des suspendierten Anteils. Genau wie bei den elektrolytempfindlichen Kolloiden kann diese Koagulation durch Zusätze von hydrophilen Kolloiden verhindert werden, d. h. auch grobdisperse Systeme werden durch Zusatz von Schutzkolloiden „geschützt".

Als geeignet für diesen Zweck erwies sich ein keramischer Ton, der noch einer besonderen Aufbereitung unterworfen wurde.

Im Hinblick auf die auszuführenden Untersuchungen waren vor allem die kolloidchemischen Eigenschaften der Tonsubstanz von Interesse.

Jeder Ton enthält adsorbierte Ionen, die durch längere Behandlung mit Wasser mehr oder weniger vollständig entfernt werden können. Die von Natur aus vorhandenen Ionen sind hauptsächlich $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und SO_4''. Aber auch merkliche Mengen $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ können ausgewaschen werden.

Durch Behandeln mit Elektrolytlösungen können die adsorbierten Ionen gegen andere ausgetauscht werden.

Roborgh und Kolkmeijer[3]) schlossen aus der Tatsache, daß Tone verschiedenster Herkunft dasselbe Ionenaustauschvermögen zeigen und besonders aus röntgenographischen Untersuchungen, daß eine kolloide Hydrolyseschicht an der Oberfläche der kristallinen Substanzen der Tone für den Austausch verantwortlich sei.

Wir haben also bei einer Tonsuspension ein grobdisperses System mit den Oberflächeneigenschaften eines kolloiden Systems: Bei einem Körper dieser Art ist mit denselben Oberflächenenergien zu rechnen wie bei echten Kolloidsystemen. Diese Tatsache läßt den Ton für die durchzuführenden Untersuchungen besonders geeignet erscheinen.

Hiermit in Zusammenhang steht zweifellos auch die Strukturviskosität von Tonsuspensionen und die Hydratation (Quellung) der Tonteilchen. Hofmann, Endell und Wilm[4]) konnten durch Röntgenbilder feststellen, daß bei der Quellung des Montmorillonits ($Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \cdot H_2O$) eine Aufweitung des Molekülgitters in einer Richtung stattfindet. Dies bedeutet, daß das Wasser durch innerkristalline Quellung aufgenommen wird (Quelltone).

Für Kaolin (keramische Tone) trifft diese Art der Quellung und Wasserbindung wohl nur in untergeordnetem Maße zu. Die Hauptmenge des Wassers ist hier zweifellos nicht innerhalb des Kristallgitters, sondern innerhalb der Gelschicht und an der Oberfläche der Primärteilchen gebunden. Auf diese Weise gelangt dann Wasser auch in das Innere der Sekundärteilchen, wodurch eine Quellung zustande kommt.

Die im Wasser aufgeschlämmten Tonteilchen besitzen negative Ladung. Ihre kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit konnten wir zu $20{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm/sec pro Volt/cm bei 20° C bestimmen. Sie ist also annähernd gleich der der Kolloidmizellen.

Aufbereitung des Tons.

Der trockene Ton wurde durch Absieben von den gröbsten Bestandteilen befreit, in Wasser aufgeschüttelt und nach längerem Stehen mehrere Stunden lang gekocht. Die Suspension wurde von den gröberen Anteilen abgegossen und sehr stark verdünnt. Durch fraktionierte Sedimentation wurde das Material auf eine maximale Teilchengröße von 5 μ gebracht (Tonsuspension I), ein weiterer Anteil wurde nicht so weitgehend fraktioniert, seine maximale Teilchengröße betrug ca. 10 μ (Tonsuspension II).

Eine ultramikroskopische Untersuchung beider Suspensionen zeigte die stark leuchtenden Teilchen in lebhafter Brown'scher Bewegung.

Zentrifugierversuche.

Einige Vorversuche zeigten, daß bei einer Tourenzahl von 3600 U/min nach 6—8 Stunden

[3]) Roborgh und Kolkmeijer, Z. Kristallogr. **94**, 74 (1936).

[4]) U. Hofmann, Endell und Wilm, Z. Kristallogr. **86**, 340 (1933).

in einer während 5 Stunden vorzentrifugierten Gummiarabikumlösung keine Entmischung der Lösung feststellbar ist.

Die Zentrifugierdauer mußte nun so gewählt werden, daß die Tonsubstanz so vollständig wie möglich ausgeschleudert wurde. Es wurden gleiche Mengen Gummiarabikumlösung und Tonsuspension, die zur Entfernung löslicher Bestandteile 48 Stunden dialysiert war, gemischt und verschieden lange zentrifugiert. In der überstehenden Flüssigkeit wurde dann der Gehalt an nicht auszentrifugiertem Ton ermittelt.

Die Hauptmenge des Tons läßt sich sehr rasch abzentrifugieren. Für den Rest sind dann viel längere Zeiten erforderlich. Nach ca. 6 Stunden ist ein annähernd konstanter Endwert erreicht. Für die folgenden Versuche wurde nun diese Zentrifugierzeit zugrunde gelegt.

Bestimmung des Sedimentvolumens.

Wie später gezeigt wird, ist das Sedimentvolumen für die Berechnung der adsorbierten Menge des Schutzkolloids von größter Bedeutung.

Es stellt das Volumen des festen Anteils der Suspension dar, der nach dem Zentrifugieren am Boden des Glases sich ansammelt und der aus dem Ton, dem adsorbierten Schutzkolloid und einer bestimmten Menge Wasser besteht. Eine scharfe Trennung von der überstehenden Lösung ist leicht möglich, da das Sediment eine erhebliche mechanische Festigkeit besitzt. Das Sedimentvolumen konnte durch Ausmessen — bei Suspensionen ohne Zusatz auch durch Auswägen — des über dem Sediment stehenden Flüssigkeitsvolumens und des Gesamtvolumens der zentrifugierten Suspension sehr genau ermittelt werden. Es wird ausgedrückt in Vol-Proz. des gesamten Suspensionsvolumens.

Von großer Bedeutung für die einwandfreie Auswertung der Ergebnisse ist die Frage, ob und wie sich das Sedimentvolumen bei längerer Zentrifugierdauer ändert. Es wurde daher ein Versuch mit einer Suspension ausgeführt, die 5 Proz. Ton und 5 Proz. Gummiarabikum enthielt. Das Sediment aus dieser Suspension änderte sein Volumen auch bei 10stündigem Zentrifugieren nicht, das bedeutet, daß das Schwerefeld bei 3600 U/min noch nicht so stark erhöht ist, daß aus dem Sediment Flüssigkeit abgepreßt wird.

Diese Versuche lassen daher den Schluß zu, daß wir im Sediment offenbar das Eigenvolumen der dispersen Phase mit den zugehörigen Umhüllungsschichten messen. Auch Ostwald[5]) ist der Meinung, daß das Sedimentvolumen ein direktes Maß für das gesamte Wasserbindungsvermögen ist.

Abhängigkeit des Sedimentvolumens von der Konzentration der Tonsuspension.

Es wurden 50 ccm der Suspensionen verschiedener Konzentration während 6 Stunden zentrifugiert und dann gravimetrisch das Volumen des Sediments bestimmt. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

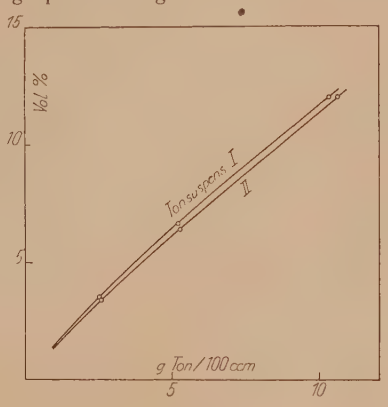


Fig. 1

Diese Versuche zeigen, daß das Sedimentvolumen nicht genau proportional der Konzentration der Suspension zunimmt, sondern langsamer. Dies beruht wohl auf der gegenseitigen Kraftwirkung, welche die Teilchen in der Suspension aufeinander ausüben, und die zweifellos abhängig ist von deren Abstand und somit der Konzentration. Das Sedimentvolumen ist bei der gröberteiligen Suspension kleiner als bei der feinteiligen, obwohl wegen der Sperrigkeit des festen Materials vielleicht das Gegenteil zu erwarten wäre. Die Erklärung hierfür ist in der Hydratation der Tonteilchen zu suchen, da bei den kleinen Teilchen das Verhältnis Dicke d der Wasserhülle zu Radius r der Tonteilchen größer ist als bei den groben Teilchen.

Wir können aus dem Sedimentvolumen und dem Gehalt an Tonsubstanz die volummäßige Zusammensetzung des Sediments berechnen. Daraus wird nun das Verhältnis Radius r des Tonteilchens (Durchschnittswert für das polydisperse System) zu Dicke d der Wasserhülle berechnet, wobei vorausgesetzt werden muß, daß alles Wasser in einer „Hydrathülle" gebunden ist.

Beispiel: Tonsuspension I, Konz. 10,335 Proz., Sedim.-Vol. 12,03 Proz. Das Sediment aus 50 ccm Suspension enthält 5,167 g Ton = 1,902 ccm Ton (spez. Gewicht 2,717) und somit 4,113 ccm Was-

[5]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **30**, 126 (1922).

ser. Die volummäßige Zusammensetzung des Sediments ist daher 31,62 Vol.-Proz. Ton und 68,38 Vol.-Proz. Wasser.

Es ist also:

$$V_{Ton} : V_{Ton + H_2O} = 31{,}62 : 100 = 1 : 3{,}17$$

und

$$r : (r + d) = \sqrt[3]{1} : \sqrt[3]{3{,}17}$$
$$\frac{d}{r} = 0{,}47.$$

Tabelle II.

Suspens. I g Ton pro 100 ccm	Zusammensetzung des Sediments Vol.-Proz. Ton	Vol.-Proz. Wasser	$\frac{d}{r}$
10,335	31,62	68,38	0,470
5,168	28,68	71,32	0,517
2,584	26,80	73,20	0,550

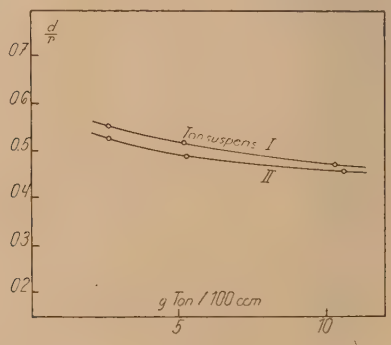


Fig. 2

Fig. 2 zeigt, daß bei der feinteiligen Suspension I $\frac{d}{r}$ größer ist als bei der gröberteiligen Suspension II. Bei hohen Tonkonzentrationen ist dieser Unterschied aber nicht mehr so stark ausgeprägt. Die Nichtkonstanz von $\frac{d}{r}$ bedeutet, daß die Dicke der Wasserhüllen von der Konzentration der Suspension abhängig ist, und zwar wird sie bei zunehmender Konzentration kleiner.

2. Adsorptionsisothermen von Gummiarabikum, Gelatine und Dextrin.

Bezüglich der Literatur über die Adsorption von hydrophilen Kolloiden ist zu sagen, daß durchweg nur die scheinbar adsorbierte Menge gemessen wurde. Immer wurde eine gewisse Menge Adsorbens mit einem bestimmten Volumen der kolloiden Lösung von bekanntem Gehalt geschüttelt. Durch Bestimmung der Konzentration in der Lösung nach der Adsorption wurde dann lediglich auf Grund der Konzentrationsunterschiede die adsorbierte Menge hydrophilen Kolloids berechnet.

Bei dieser Art der Messung wurde also das Eigenvolumen des adsorbierten Stoffes, weiterhin das Wasservolumen, das durch Lyosorption an beide Kolloide gebunden ist, vernachlässigt. Bei der Adsorption von hydrophilen Kolloiden wird natürlich der durch letztere Umstände bedingte Fehler sehr stark ins Gewicht fallen und kann zu vollständig irrigen Ergebnissen führen. Schon Freundlich[6]) hatte eine Methode zur Bestimmung der „wahren adsorbierten Menge" aus konzentrierten Lösungen angegeben, die jedoch für unsere Zwecke nicht geeignet war.

Als Grundlage für die Berechnung der adsorbierten Mengen erschienen vielmehr folgende Gesichtspunkte beachtenswert:

1. Als adsorbiert hat alles an das hydrophobe Kolloid gebundene Schutzkolloid zu gelten, das sich mit ihm in der Lösung kinetisch (mechanisch) mitführen läßt (Kataphorese, Zentrifugation).

2. Das Volumen des Aggregates „Adsorbens + Adsorptiv" (= Adsorbat)[7]) wird u. a. abhängig sein von der Menge des adsorbierten Schutzkolloids und dessen Hydratation und daher variieren mit dessen Konzentration.

3. Zur Bestimmung der verbliebenen flüssigen Phase muß nun dieses jeweils vorhandene Volumen des Adsorbats vom Gesamtvolumen des Systems abgezogen werden.

Es sei: x = adsorbierte Menge; v = Gesamtvolumen des Systems; v_a = Volumen des Adsorbats (Sediment); c = Konzentration des Adsorptivs vor der Adsorption, wenn es in v—v_a ccm gelöst ist; a_1 = Konzentration des Adsorptivs vor der Adsorption, wenn es in v ccm gelöst ist; a_2 = Konzentration des Adsorptivs nach der Adsorption.

Für die experimentelle Durchführung ist meist die Konzentration a_1 des Adsorptivs be-

[6]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 4. Auflage (Leipzig 1930), I, 269.

[7]) Bezeichnungen:
a) Der adsorbierende Stoff: Adsorbens (Freundlich, Ostwald, Hückel).
b) Der zu adsorbierende Stoff: Adsorptiv (Freundlich, Hückel), Adsorbendum (Ostwald).
c) Aggregat aus adsorbierendem und adsorbiertem Stoff: Adsorbat (Freundlich).
d) Der tatsächlich adsorbierte Anteil von b): Adsorpt (Kuhn).
In der Literatur wird zwischen b) und d) kein Unterschied gemacht.

kannt, wenn es in v ccm gelöst ist. c ist dann zu berechnen als

$$c = a_1 \cdot \frac{v}{(v - v_a)}$$

$$x = c - a_2$$

$$x = a_1 \cdot \frac{v}{(v - v_2)} - a_2.$$

Komplizierter wird die Berechnung noch durch die Tatsache, daß die Tonsuspension nicht restlos auszentrifugiert wird, was eine besondere Versuchsanordnung und Berechnungsweise erforderlich machte.

Es wurden jeweils 2 Parallelversuche ausgeführt:

I. 100 ccm hydrophiles Kolloid verschiedener Konzentration mit Wasser auf 200 ccm verdünnt,

II. 100 ccm hydrophiles Kolloid verschiedener Konzentration mit Tonsuspension auf 200 ccm verdünnt.

Die Mischungen blieben über Nacht stehen und wurden dann 6 Stunden auszentrifugiert. Je 25 ccm davon wurden abpipettiert, in kleinen Platinschalen eingedampft und ausgewogen, dann der Rückstand verascht und erneut ausgewogen.

Es sei nun: x = adsorbierte Menge des Schutzkolloids (in 25 ccm); a_1 = Eindampfrückstand in I; a_2 = Eindampfrückstand in II; g_1 = Glührückstand in I; g_2 = Glührückstand in II; c = der zu berechnende Gehalt an Schutzkolloid in II; R = Restton, der nicht auszentrifugiert wurde.

Dann setzt sich die für II gefundene Auswage (Eindampfrückstand) zusammen aus:

$$a_2 = c - x + R.$$

Der Restton R ist zu berechnen als

$$R = g_2 - \frac{g_1}{a_1}(c - x)$$

$$x = c - a_2 + g_2 - \frac{g_1}{a_1}(c - x)$$

$$x = \frac{a_1(c - a_2 + g_2) - g_1 \cdot c}{(a_1 - g_1)}.$$

Diese Gleichung berücksichtigt jedoch nicht die Menge des Schutzkolloids, die sich im Volumen des nicht auszentrifugierten Tons befinden würde und die an diesen Ton gebundene Schutzkolloidmenge. Doch können diese geringfügigen Anteile ohne merklichen Fehler außer Betracht gelassen werden.

Um übereinstimmende Werte für die Konzentrationen an hydrophilem Kolloid zu erhalten, mußte bei deren Bestimmung immer gleichartig verfahren werden. Das Eindampfen und Trocknen wurde deshalb in einem Trockenschrank mit genau eingestelltem Temperaturregler vorgenommen. Die Temperatur für Gummiarabikum und Dextrin war 110° C, für Gelatine 105° C, die Zeit in jedem Falle 6 Stunden. Um einen möglichst dünnen Film der Trockenmasse zu erhalten, wurden die Bestimmungen in Platinschalen mit ebenem Boden durchgeführt.

Die angewandten Schutzkolloide.

Als hydrophile Kolloide wurden für die Adsorptionsversuche Gelatine, Gummiarabikum und Dextrin benutzt, das sind Stoffe, deren Verhalten als Schutzkolloide durch zahlreiche Untersuchungen hinreichend bekannt sind. Der Grad der Schutzwirkung entsprechend der Goldzahl nimmt in der angeführten Reihenfolge ab.

Es wurde davon abgesehen, eine weitgehende Reinigung der Kolloide durchzuführen. Zunächst erschien es erwünscht, die Eigenschaften der genannten Stoffe in dem Zustande zu untersuchen, wie sie für die praktische Verwendung zur Verfügung stehen. Frühere Erfahrungen hatten gezeigt, daß z. B. elektroosmotisch gereinigte Gelatine nicht mehr die kolloidchemischen Eigenschaften einer hochwertigen Gelatine zeigte.

Die Adsorption von Gummiarabikum.

Etwa 60 g des zerkleinerten Gummiarabikums (E. Merck, Darmstadt) wurden in ca. 300 ccm Wasser gegeben, quellen lassen und nach 24 Stunden durch Erhitzen auf etwa 50—60° zur vollständigen Lösung gebracht. Die abgekühlte Lösung wurde darauf während 6 Stunden vorzentrifugiert. Die Mischungen mit der Tonsuspension bzw. mit Wasser wurden über Nacht stehengelassen und dann 4 Stunden geschüttelt. Das nach 6 Stunden Zentrifugierzeit erhaltene Sediment war fest und hatte erst bei hohen Konzentrationen eine weniger feste Oberflächenschicht. Angewandt wurde die Tonsuspension I in drei verschiedenen Konzentrationen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus Tabelle III und Fig. 3 ersichtlich. Die angegebenen Zahlen sind die Mittelwerte aus je 2 Parallelbestimmungen.

Fig. 3b zeigt die von 1 g Ton adsorbierte Menge Gummiarabikum $\left(\frac{x}{m}\right)$ in Abhängigkeit von der Konzentration an Gummiarabikum für drei verschiedene Konzentrationen der Tonsuspension.

Die Adsorptionskurven zeigen annähernde Proportionalität zwischen der adsorbierten Menge und der Konzentration des Gummiarabikums. Eine bedeutendere Abnahme dieser Proportionalität und damit die Tendenz zu einem Maximum

Tabelle III. Adsorption von Gummiarabikum.

a_1	a_2	g_1	g_2	Sed.Vol. Vol.-%	Sedim. aus 25 ccm	c	x	$\frac{x}{m}$	Flockungsversuche I	II
					Konzentration an Ton 10,34 g Ton/100 ccm					
2,3022	2,3995	0,0688	0,0971	19,6	4,90	2,8632	0,4898	0,1897	—	—
1,1825	1,2181	0,0373	0,0462	18,4	4,60	1,4490	0,2390	0,0925	—	—
0,7863	0,8084	0,0238	0,0323	17,95	4,49	0,9585	0,1582	0,0612	+	+
0,5320	0,5525	0,0159	0,0229	17,75	4,44	0,6467	0,1008	0,0390	+	+
0,4351	0,4428	0,0142	0,0159	16,5	4,12	0,5211	0,0798	0,0309	+	+
0,2437	0,2411	0,0064	0,0087	14,2	3,55	0,2846	0,0459	0,0178	+	+
0	0			12,03	3,008		0			
Eigenvolumen des Tons in 25 ccm:					0,951					
					Konzentration an Ton 5,17 g/100 ccm					
2,0559	2,0868	0,0614	0,0755	10,40	2,60	2,2944	0,2211	0,1711	—	—
1,1375	1,1479	0,0349	0,0440	9,85	2,462	1,2615	0,1227	0,0950	—	—
0,6572	0,6650	0,0185	0,0260	9,55	2,387	0,7265	0,0692	0,0536	+ —	+ —
0,5997	0,6058	0,0174	0,0261	9,52	2,38	0,6627	0,0657	0,0508	+ (—)	+ —
0,5157	0,5179	0,0161	0,0217	9,12	2,28	0,5674	0,0552	0,0427	+ (—)	+ (—)
0,2248	0,2187	0,0069	0,0093	7,68	1,92	0,2435	0,0275	0,0213	+	+
0	0			6,64	1,66		0			
Eigenvolumen des Tons in 25 ccm:					0,476					
					Konzentration an Ton 2,585 g/100 ccm					
2,2817	2,3028	0,0685	0,0801	6,70	1,65	2,4427	0,1512	0,2343	—	—
1,5246	1,5364	0,0468	0,0565	6,35	1,61	1,6296	0,1028	0,1594	—	—
0,8164	0,8154	0,0252	0,0303	6,24	1,56	0,8706	0,0605	0,0937	—	—
0,5392	0,5391	0,0152	0,0215	6,06	1,515	0,5739	0,0413	0,0640	—	—
0,4417	0,4378	0,0137	0,0173	5,60	1,40	0,4678	0,0339	0,0525	(+) —	—
0,2733	0,2711	0,0079	0,0113	4,72	1,18	0,2871	0,0195	0,0303	+	+ (—)
0	0			3,554	0,888		0			
Eigenvolumen des Tons in 25 ccm:					0,238					

bzw. einer Sättigung war bis zu einer Konzentration von 10 Proz. an Gummiarabikum und einem maximalen Verhältnis Ton: Gummiarabikum wie 1:4 nicht erkennbar. Untersuchungen bei höheren Konzentrationen waren nicht mehr durchführbar.

Die Kurven lassen erkennen, daß aus einer Gummiarabikumlösung von bestimmtem Gehalt von kleinen Mengen des Adsorbens relativ mehr adsorbiert wird als von größeren. Bei einer Konzentration des Tons von mehr als 10 Proz. scheint aber die von 1 g Ton adsorbierte Menge unabhängig von dessen Konzentration zu sein.

Die Adsorption von Gelatine.

Die während 6 Stunden vorzentrifugierte Gelatinelösung (Emulsionsgelatine von Köpf & Söhne, Heilbronn) wird mit der Tonsuspension bzw. mit Wasser bei 50° C vermischt, einige Zeit bei dieser Temperatur und dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die nochmals während 2 Stunden auf 50° erwärmten Mischungen wurden sofort zentrifugiert. Die Temperatur war während des Zentrifugierens auf 32—35° C gesunken. Die entstehenden Sedimente sind sehr fest, und erst bei einer sehr hohen Konzentration an Gelatine bildete sich eine dickflüssige Schicht über dem festen Sediment, die beim Ausgießen der überstehenden Flüssigkeit mit ausfloß.

Hinsichtlich der Genauigkeit der Versuche ist zu sagen, daß diese wegen des Arbeitens bei erhöhter Temperatur und der höheren Viskosität der Lösungen geringer ist als bei den Versuchen mit Gummiarabikum. Die gefundenen Zahlen sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Die Adsorptionskurven (Fig. 3a) zeigen im allgemeinen den Verlauf der typischen Adsorptionsisothermen. Bei den Gelatinekonzentrationen jedoch, die im Bereich des Knickpunktes der Sedimentvolumkurven (s. unten) liegen, ergeben sich auch bei der Adsorptionskurve Unregelmäßigkeiten. Diese Abweichungen der Kurven konnten durch Einsetzen der bei geradlinigem Verlauf der Sedimentvolumkurven extrapolierten Sedimentvolumina nicht ausgemerzt werden. Es kann daher kein methodischer oder experimenteller Fehler zu ihrer Entstehung geführt haben.

Bei sehr geringen Gelatinekonzentrationen zeigen die Kurven das normale Verhalten, d. h.

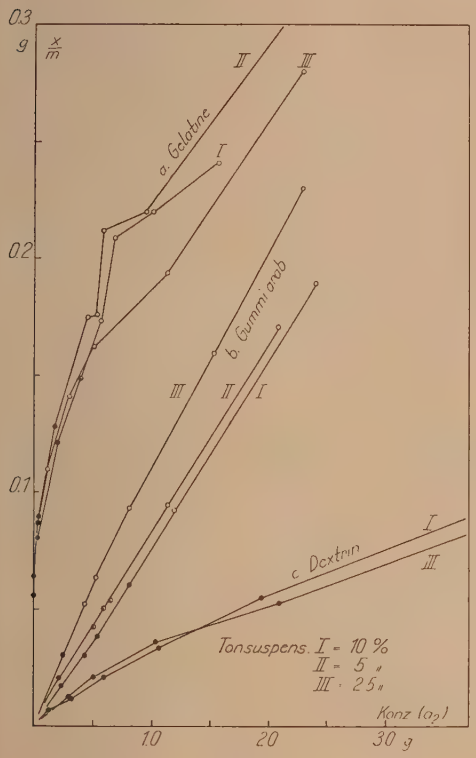


Fig. 3

geringere Konzentrationen an Adsorbens adsorbieren relativ mehr als höhere. Bei höheren Konzentrationen an Gelatine zeigt sich dagegen, daß eine mittlere Konzentration an Adsorbens ein Optimum der Adsorption hervorruft. Am ausgeprägtesten ist dieses Optimum im Gebiet des Knickpunkts der Sedimentvolumkurven (siehe unten) ausgebildet.

Die Adsorption von Dextrin.

Die Versuche mit gelbem Dextrin wurden genau wie diejenigen mit Gummiarabikum durchgeführt. Bei der Herstellung der Mischungen konnte die eigenartige Beobachtung gemacht werden, daß die Tonsuspensionen durch größere Mengen an Dextrin geflockt wurden, während kleinere Mengen ohne Einfluß waren. Bei der 10,6 proz. Tonsuspension war auffallenderweise weniger Dextrin zur Flockung erforderlich als bei der 2,6 proz. Auch ein Dextrinpräparat, das durch Umfällen mit Alkohol weitgehend gereinigt war, zeigte die Flockungswirkung.

Ein solches Verhalten, daß sich zwei negative Systeme gegenseitig ausflocken bzw. sensibilisieren, ist nur bei Kohle und Stärke bekanntgeworden[8]), wo jedoch im Gegensatz zu oben geringe Mengen sensibilisieren, größere dagegen schützend wirken. Wir konnten bei den von uns

[8]) de Smet, zit. nach Chem. Zbl. **1936** II, 1, 1863.

Tabelle IV. Adsorption von Gelatine.

a_1	a_2	g_1	g_2	Sed.Vol. Vol.-%	Sedim. aus 25 ccm	c	x	$\frac{x}{m}$	Flockungsversuche I	II
Konzentration an Ton 10,60 g/100 ccm										
1,5583	1,5710	0,0379	0,2102	23,20	5,800	2,0320	0,638	0,241	-	—
1,2110	1,0172	0,0119	0,0268	23,60	5,900	1,5851	0,584	0,220	—	—
0,8945	0,6592	0,0235	0,0450	24,58	6,145	1,1861	0,555	0,2095	—	-
0,8101	0,5724	0,0224	0,0308	20,23	5,057	0,4054	0,460	0,1735	—	—
0,6562	0,3995	0,0174	0,0184	16,47	4,117	0,7856	0,394	0,149	+	— (+)
0,4400	0,2001	0,0108	0,0145	14,07	3,517	0,5121	0,322	0,1215	+	+
0,2102	0,0289	0,0057	0,0050	12,445	3,111	0,2401	0,215	0,081	+	+
0	0			12,01	3,002		0			
Eigenvolumen des Tons in 25 ccm:					0,975					
Konzentration an Ton 5,30 g/100 ccm										
2,1500	2,2090	0,0500	0,1475	14,50	3,625	2,5147	0,4041	0,3050	—	—
1,0533	0,9653	0,0235	0,0575	13,65	3,412	1,2198	0,2914	0,2200	—	—
0,7327	0,5925	0,0207	0,0310	14,70	3,675	0,8590	0,2810	0,2120	—	—
			für	12,8			0,2628			
0,6667	0,5415	0,0195	0,0300	12,245	3,061	0,7597	0,2330	0,1760	—	—
0,5982	0,4571	0,0160	0,0267	11,545	2,886	0,6750	0,2320	0,1750	—	—
0,3096	0,1780	0,0085	0,0106	8,42	2,105	0,3381	0,1702	0,1285	+ (—)	+
0,1475	0,0416	0,0049	0,0044	6,685	1,671	0,1581	0,1192	0,0900	+	+[1])
0,0711	0,0036	0,0017	0,0017	6,49	1,622	0,07603	0,0742	0,0560	+	+[1])
0	0			6,40	1,60		0			
Eigenvolumen des Tons in 25 ccm:					0,488					

(Fortsetzung nächste Seite)

Fortsetzung der Tabelle IV.

a_1	a_2	g_1	g_2	Sed.Vol. Vol.-%	Sedim. aus 25 ccm	c	x	$\frac{x}{m}$	Flockungsversuche I	II
					Konzentration an Ton 2,65 g/100 ccm					
2,2675	2,3115	0,0550	0,1065	7,08	1,770	2,4403	0,1854	0,2800	—	—
1,1612	1,1370	0,0307	0,0545	6,36	1,590	1,2404	0,1285	0,1940	—	—
0,5752	0,5082	0,0160	0,0187	5,85	1,462	0,6110	0,1075	0,1625	—	—
0,3691	0,3004	0,0100	0,0136	4,94	1,235	0,3882	0,09343	0,1410	—	—
0,1776	0,1145	0,0049	0,0053	4,10	1,025	0,1852	0,0730	0,1103	—(+)	—
0,0904	0,0375	0,0026	0,0024	3,85	0,962	0,0941	0,0579	0,0875	+	+[1])
0,0443	0,0047	0,0023	0,0020	3,63	0,907	0,0460	0,0428	0,0647	+	+[1])
0	0			3,463	0,866		0			
Eigenvolumen des Tons in 25 ccm:					0,244					

[1]) sensibilisiert.

Tabelle V. Adsorption von Dextrin.

a_1	a_2	g_1	g_2	Sed.Vol. Vol.-%	Sedim. aus 25 ccm	c	x	$\frac{x}{m}$	Flockung ohne Elektrolytzusatz I	II
					Konzentration an Ton 10,6 g/100 ccm					
3,3595	3,5252	0,0082	0,0102	10,490	2,622	3,7532	0,2280	0,0862	+	+
1,8700	1,9498	0,0047	0,0056	10,825	2,706	2,0970	0,1472	0,0556	+	+
1,0440	1,0825	0,0028	0,0034	10,930	2,732	1,1721	0,0896	0,0338	+	+
0,5889	0,6018	0,0012	0,0020	10,640	2,660	0,6590	0,0572	0,0216	+	+—
0,3204	0,3259	0,0009	0,0013	10,545	2,636	0,3582	0,0323	0,0122	(+)—	—
0,1363	0,1344	0,0004	0,0011	11,155	2,789	0,1535	0,0191	0,0072	—	—
0	0			12,010	3,002		0			
Eigenvolumen des Tons in 25 ccm:					0,975					
					Konzentration an Ton 2,65 g/100 ccm					
3,7662	3,8255	0,0097	0,0100	2,982	0,745	3,8818	0,0563	0,0850	+	+
2,0787	2,1021	0,0056	0,0060	2,744	0,686	2,1374	0,0353	0,0530	+	+
1,0344	1,0425	0,0029	0,0034	3,012	0,753	1,0665	0,0240	0,0363	+—	—
0,5075	0,5107	0,0017	0,0021	3,300	0,825	0,5248	0,0141	0,0213	—	—
0,2983	0,3006	0,0006	0,0011	3,460	0,865	0,3090	0,0084	0,0127	—	—
0	0			3,463	0,866		0			
Eigenvolumen des Tons in 25 ccm:					0,244					

untersuchten Konzentrationen jedoch keinerlei Schutzwirkung feststellen. Es ist noch zu bemerken, daß bei diesen Versuchen eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Parallelbestimmungen erzielt wurde. Wegen des äußerst geringen Gehalts an nicht auszentrifugiertem Ton konnte die Berechnung der adsorbierten Menge vereinfacht werden. Sie wurde berechnet als

$$x = c - a_2.$$

Die Ergebnisse zeigen Tabelle V und Fig. 3c.

Es ist zu erkennen, daß das größere Adsorptionsvermögen einmal bei höheren, das andere Mal bei niederen Tonkonzentrationen liegt. Bei hohen Dextrinkonzentrationen wird auch bei hohen Konzentrationen an Adsorbens relativ mehr adsorbiert als bei geringeren Adsorbenskonzentrationen. Die Verhältnisse entsprechen also denen bei der Adsorption der Gelatine.

Was die relativ adsorbierten Mengen der drei Schutzkolloide betrifft, so ist eine deutliche Abstufung von Gelatine bis Dextrin festzustellen. Diese Reihenfolge entspricht auch dem Grade der Schutzwirkung. Man könnte eine Gesetzmäßigkeit in der Richtung sehen, daß das wirksamste Schutzkolloid dasjenige ist, welches in größter Menge adsorbiert wird.

Eine Gesetzmäßigkeit bezüglich der Schutzwirkung ist aus dem Verlauf der Kurven selbst nicht ersichtlich. Die Gewichtsmengen, bei welchen noch kein Schutz eintritt, sind in Fig. 3—5 besonders gekennzeichnet.

3. Über den Aufbau der Adsorptionsschichten.

Die Sedimentvolumkurven.

Wie eingangs angegeben, war zur Berechnung der adsorbierten Mengen der Schutzkolloide eine möglichst zuverlässige Bestimmung der Sedimentvolumina erforderlich. Diese zeigen nun ganz bestimmte Gesetzmäßigkeiten. Sie ermöglichen einen Einblick in den Aufbau der Adsorptionsschichten.

Die Fig. 4 und 5 stellen die Sedimentvolumina bei der Adsorption von Gummiarabikum, Gelatine und Dextrin in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration an Schutzkolloid in der Lösung dar.

Gummiarabikum. Das Sedimentvolumen nimmt bei geringen Konzentrationen an Gummiarabikum stark zu, und zwar direkt proportional der Konzentration. Bei einer Konzentration von 2,2—2,4 Proz. unterbricht ein scharfer Knick die Gerade. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration an Gummiarabikum vermehrt sich dann das Sedimentvolumen nur noch unbedeutend. Die Kurven stellen das Bild zweier sich schneidender Geraden dar.

Gelatine. Die Kurven der Sedimentvolumina zeigen qualitativ den gleichen Gang wie die des Gummiarabikums, nur ist die Geradlinigkeit nicht über den ganzen Verlauf gewahrt. Bei einer Konzentration von 2—2,8 Proz. Gelatine ergibt sich bei den Kurven für die höheren Tonkonzentrationen ein scharfes Maximum. Die Gelatinekonzentration, bei der diese Spitze auftritt, ist annähernd unabhängig von der Tonkonzentration.

Eine einleuchtende Erklärung für diese eigenartige Erscheinung und die damit sicher in Zusammenhang stehende höhere Adsorption (siehe oben) konnte nicht gefunden werden. Keinesfalls kann als Ursache angeführt werden, daß die Versuchstemperatur in der Nähe des Erstarrungspunktes der Gelatine liegt, wodurch dann irgendwelche Unregelmäßigkeiten im Verhalten der Gelatine hervorgerufen würden. In diesem Falle müßte dann eine gleichsinnige Wirkung bei den höheren Gelatinekonzentrationen ebenfalls feststellbar sein, was aber nicht zutrifft.

Für Dextrin ist im Gegensatz zu den beiden anderen Schutzkolloiden festzustellen, daß das Sedimentvolumen kleiner ist als bei Abwesenheit von Dextrin, auch bei solchen Konzentrationen, wo noch keine Flockung stattgefunden hat. Im ganzen ist die Adsorption von Dextrin besonders

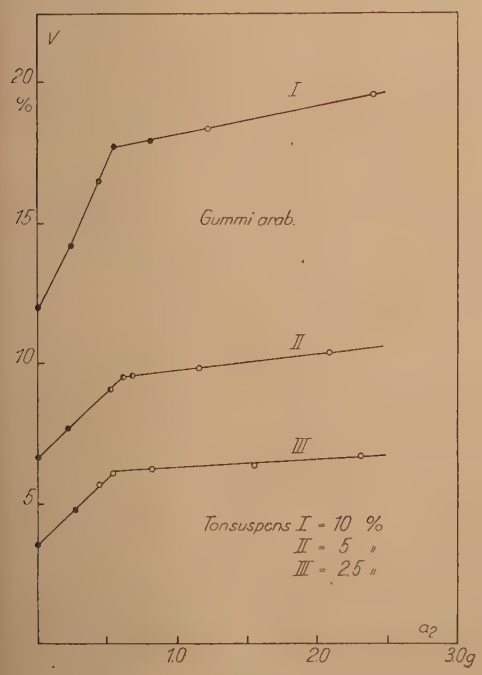


Fig. 4

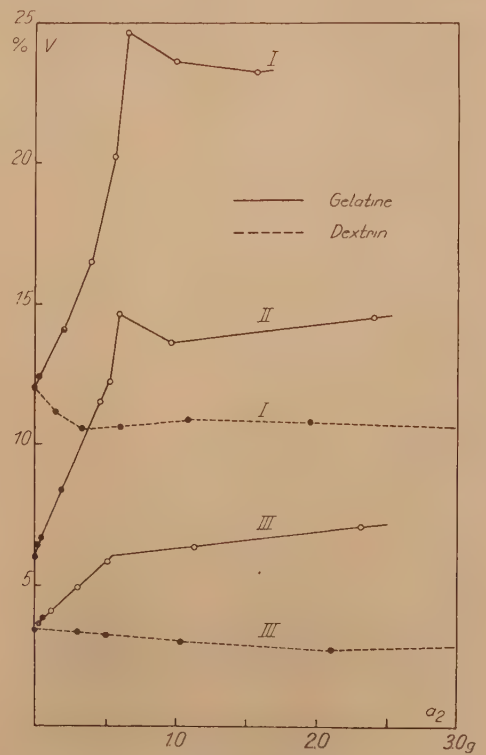


Fig. 5

bei der geringer konzentrierten Tonsuspension auf den Zustand der Wasserbindung von unbedeutendem Einfluß.

Bei Gummiarabikum und Gelatine macht sich die Konzentration, bei welcher die Schutzwirkung einsetzt, in keiner Weise im Verlauf der Sedimentvolumkurven kenntlich. Keineswegs besteht eine Beziehung zwischen den Knickpunkten der Kurven und der Schutzwirkung. Diese Knickpunkte weisen auch bei Gummiarabikum kein entsprechendes Verhalten im Verlauf der Adsorptionskurven auf, während allerdings bei Gelatine im gleichen Konzentrationsbereich gewisse Unregelmäßigkeiten der Adsorption zutage treten. Dagegen ist eine solche Beziehung zwischen den Knickpunkten und der später untersuchten kataphoretischen Wanderung vorhanden.

Bei einer bestimmten Konzentration an Schutzkolloid erreicht die Wanderungsgeschwindigkeit einen Mindestwert, der sich nicht weiter ändert. Der letztere entspricht der Wanderungsgeschwindigkeit der reinen Gelatine bzw. des Gummiarabikums. Bei dieser recht scharf begrenzten Konzentration ist offenbar eine bestimmte maximale Dicke der Umhüllungsschicht der Tonteilchen erreicht, derart, daß das Aggregat [Ton + Schutzkolloid] nach außen hin nur noch als Teilchen des reinen Schutzkolloids wirksam ist. Diese Konzentration stimmt nun überein mit derjenigen, bei welcher jeweils der Knickpunkt der Sedimentvolumkurve auftritt. Die Knickpunkte kennzeichnen also einen bestimmten Grenzfall in der Ausbildung der Adsorptionsschichten.

Wasserhüllen und Schutzkolloid.

Das Sedimentvolumen setzt sich zusammen aus dem Volumen der Tonteilchen, demjenigen der Kolloidteilchen und dem der Wasserhüllen, die beide Teilchenarten mitführen.

Die Messung der Sedimentvolumina muß auch über den Bau der Wasserhüllen Aufschluß geben, die nach der Teilchenvereinigung vorhanden sind.

Die weitere Auswertung der bisher ermittelten Zahlen gestattet die Berechnung und Darstellung der folgenden Größen:

a) Das Gesamtvolumen der Hüllen, die die Tonteilchen umgeben.

b) Die Volumzunahme der Umhüllungsschichten, die bei der Adsorption des Schutzkolloids sich vollzieht.

c) Die Volumzunahme der Wasserhüllen, die von 1 g (1 ccm) des adsorbierten Schutzkolloids hervorgerufen wird.

d) Die auf die Volumeinheit des adsorbierten Schutzkolloids entfallende Wassermenge, die in der Umhüllungsschicht der Tonteilchen gebunden ist.

Die obigen Kurven der Fig. 4 und 5 zeigten die Sedimentvolumina in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration der Lösung an Schutzkolloid.

Für die weiteren Darstellungen erschien es jedoch zweckmäßiger, die Volumina der Adsorptionshüllen zu den Mengen des adsorbierten Schutzkolloids in Beziehung zu setzen, da zwischen beiden eine unmittelbare Abhängigkeit besteht. Auf der Abszissenachse wurden daher jeweils die Mengen des adsorbierten Schutzkolloids aufgetragen, und zwar der größeren Anschaulichkeit wegen in Volumeinheiten.

Die obigen Fälle a) und c) dieser Darstellungsweise sind nachstehend durch entsprechende Kurven erläutert.

Gesamtvolumen der Umhüllungsschichten.

Die Kurven nach Fig. 6 stellen die Volumänderung der Umhüllungsschichten bei steigenden Mengen des adsorbierten Schutzkolloids dar.

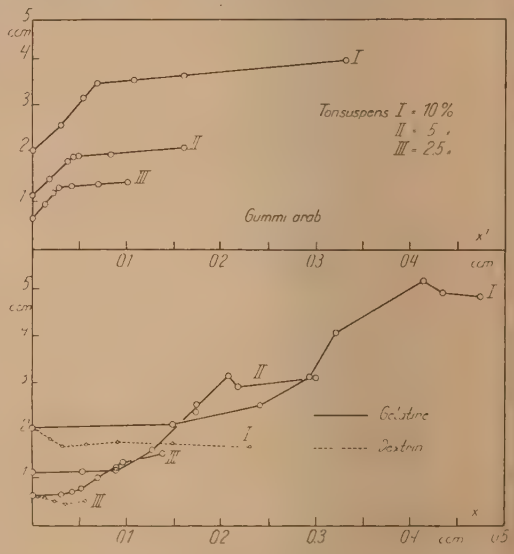


Fig. 6

Für Gummiarabikum zeigt sich, wie zu erwarten, große Ähnlichkeit mit den früheren Kurven, da die Adsorptionsisothermen annähernd geradlinig verlaufen.

Bei Gelatine ist auffallend, daß die Kurven zu Anfang mit der Abszissenachse parallel gehen.

Die Volumzunahme der Umhüllungsschichten ist in diesem Abschnitt im Vergleich mit Gummiarabikum sehr gering, möglicherweise ist anfänglich ein gegenläufiger Vorgang überlagert.

Bei Dextrin ist wie früher zu erkennen, daß das Volumen der Umhüllungsschichten durch Adsorption des Schutzkolloids vermindert wird. Der Einfluß des adsorbierten Dextrins ist entsprechend der geringen Menge, die aufgenommen wird, nur unbedeutend.

Die ausgezeichneten Punkte der Kurven dieser Gruppe entsprechen in allen Fällen den Knickpunkten der Sedimentvolumkurven.

Volumzunahme der Wasserhüllen auf je 1 ccm des adsorbierten Schutzkolloids.

Eigenartige Beziehungen werden ersichtlich, wenn man die von 1 g bzw. 1 ccm des adsorbierten Schutzkolloids mit herangeführte Wassermenge bei zunehmender Adsorption verfolgt, wie dies durch die Kurven nach Fig. 7—9 dargestellt ist.

Bei Gummiarabikum wird für geringe adsorbierte Mengen ein extrem hohes Maximum erreicht. Bei weiterer Aufnahme an Schutzkolloid geht die von der Volumeinheit gebundene Wassermenge schnell zurück, d. h. die Konzentration des Schutzkolloids in der Adsorptionshülle nimmt stark zu.

Bei Gelatine steigt umgekehrt die Bindungsfähigkeit für Wasser nach anfänglich geringen Werten stark an, wobei auch hier in einem kurzen Bereich ein hohes Maximum erreicht wird, nach welchem nochmals ein plötzlicher Abfall erfolgt. Auffallend ist der Verlauf im negativen Gebiet. Bei den auf diesem Teil der Kurven liegenden Versuchen war Flockung der Suspension durch Sensibilisierung festzustellen.

Interessant ist das Verhalten des Dextrins, bei welchem ähnliche Kurven zustande kommen wie für Gummiarabikum, die jedoch im negativen Gebiet liegen.

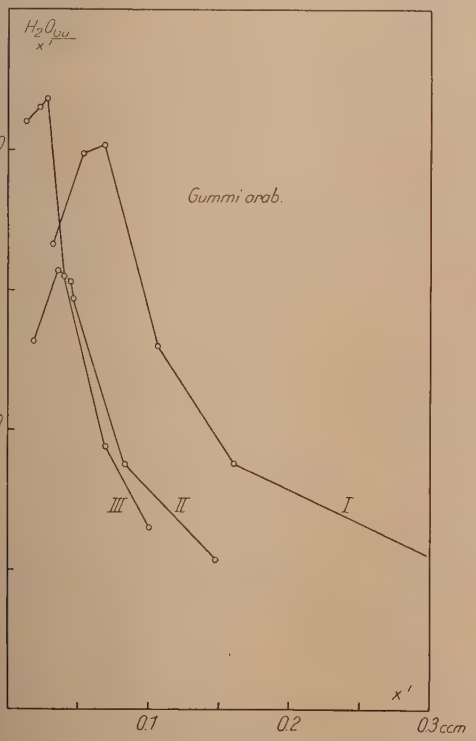


Fig. 7

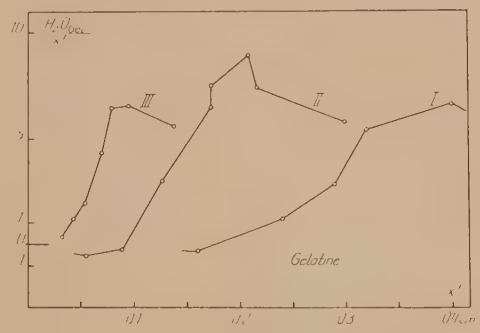


Fig. 8

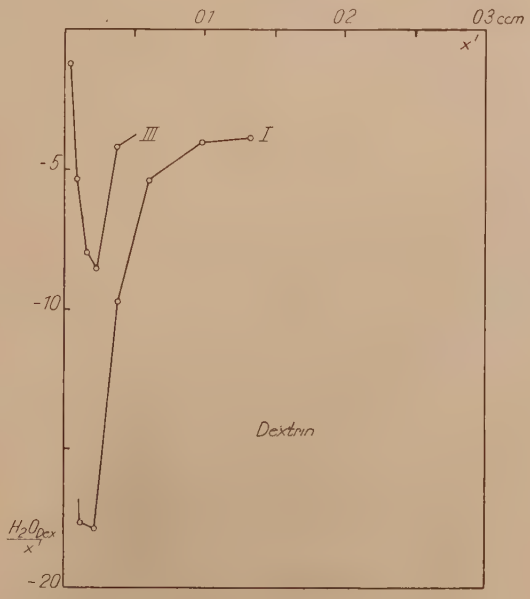


Fig. 9

Auch hier stehen die ausgezeichneten Punkte der Kurven in direkter Beziehung zu den Knickpunkten der Sedimentvolumkurven.

Zusammensetzung der Umhüllungsschichten der Tonteilchen.

Die Kurven der Fig. 10—12 stellen die „Konzentration" an Schutzkolloid in den Umhüllungsschichten dar. Auf der Ordinatenachse ist die Zusammensetzung der Umhüllungsschicht (Volumprozente Schutzkolloid in der Gesamtschicht), welche die Tonteilchen umgibt, aufgetragen, auf der Abszissenachse wie ursprünglich bei den Adsorptionsisothermen die Gleichgewichtskonzentration der Lösung. Zum Vergleich ist als weitere Kurve die Gleichgewichtskonzentration des Schutzkolloids in der Lösung beigefügt.

Auch diese Darstellung kennzeichnet das prinzipiell verschiedene Verhalten der drei Schutzkolloide.

Bei Gummiarabikum paßt sich die Konzentration der Umhüllungsschichten sehr regelmäßig der Außenkonzentration der Lösung an. Die Kurven verlaufen in einem größeren Bereich annähernd parallel der Gleichgewichtskonzentration. Die Konzentration in der Adsorptionsschicht nimmt gleichförmig zu, wie dies schon die Kurven Fig. 3b zeigten.

Für Gelatine ergibt sich ein eigenartiger Verlauf der Konzentrationskurven. Der Aufbau der Adsorptionsschichten hängt offenkundig von anderen Gesetzmäßigkeiten ab als bei Gummiarabikum. Anfänglich werden sehr hohe Konzentrationen an Schutzkolloid erreicht, dann folgt eine verstärkte Wasserbindung bis zu einer bestimmten Außenkonzentration, die durch einen Knickpunkt scharf bezeichnet ist. Diese Konzentration ist die gleiche, wie die, bei welcher der

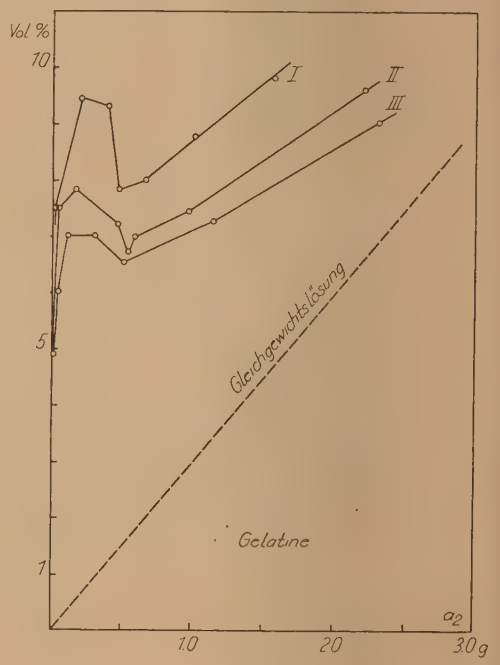


Fig. 11

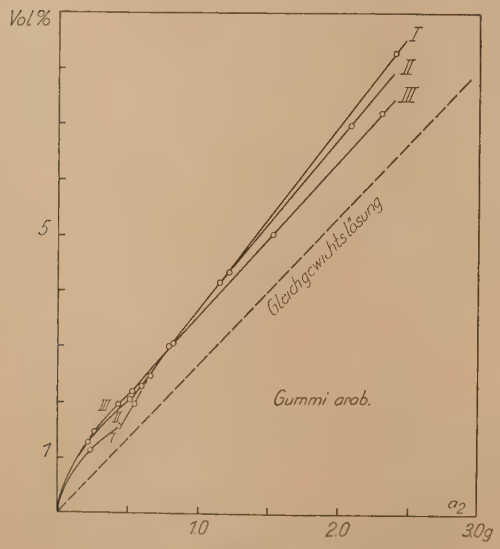


Fig. 10

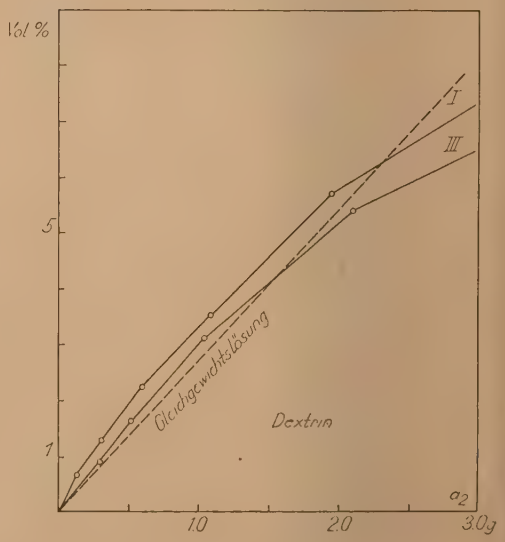


Fig. 12

Knick der Sedimentvolumkurve auftritt. Der weitere Verlauf ist dann ziemlich regelmäßig.

Bei Dextrin folgt die Konzentration in der Adsorptionshülle sehr nahe der Außenkonzentration, sie sinkt z. T. unter die Außenkonzentration herab. Da hier die Adsorption teilweise unter Wasserabgabe erfolgt, geben die Kurven kein eindeutiges Bild der tatsächlichen Vorgänge.

4. Flockungsversuche.

Wie schon eingangs erwähnt, sind die Suspensionen elektrolytempfindlich. Dies äußert sich in einer sehr beträchtlichen Erhöhung der Sedimentationsgeschwindigkeit der suspendierten Teilchen bei Elektrolytzusatz infolge Entladung der Teilchen. Diese einzelnen, ihrer Ladung beraubten Teilchen treten zu größeren Aggregaten zusammen, die entsprechend dem Stokes'schen Gesetz rascher sedimentieren. Diese Flockung der Suspensionen entspricht durchaus der Fällung von kolloiden Dispersionen.

Bei den immerhin hochkonzentrierten Suspensionen, die verwendet wurden, ist allerdings auch der Fall zu erwarten, daß bei einem gewissen Zusatz an Schutzkolloid nur ein teilweiser Schutz eingetreten ist, so daß noch eine partielle Flockung festzustellen ist.

Mit den früher benutzten Gemischen von Tonsuspensionen und Schutzkolloiden wurden zwei Reihen von Flockungsversuchen durchgeführt, wobei im ersten Fall je 1 ccm 2 n-Kochsalzlösung, im zweiten Fall 1 ccm 20proz. Aluminiumsulfatlösung auf 20 ccm der Tonsuspension zugesetzt wurde. Für Gelatine war 2 n-Chlorkalziumlösung verwendet worden, da Aluminiumsalze eine Gerbwirkung auf Gelatine ausüben; desgleichen wurde hier bei erhöhter Temperatur gearbeitet.

Es zeigte sich, daß die beiden Reihen nicht vollständig übereinstimmten. Die Ergebnisse der Versuche sind in die Tabellen der Adsorptionsmessungen (Tabelle 3—5) als letzte Spalte mit aufgenommen. Die Konzentrationen, bei welchen noch keine Schutzwirkung erreicht war, sind in den zugehörigen Kurven (Fig. 3—5) durch Vollpunkte gekennzeichnet.

Auffallend ist, daß bei einer zum Schutz nicht ausreichenden Kolloidkonzentration die Sedimentation gegenüber der kolloidfreien Lösung beschleunigt wurde.

In nachstehender Tabelle sind die Gleichgewichtskonzentrationen und die adsorbierten Mengen des Schutzkolloids eingetragen, bei denen noch Flockung der Suspensionen auftritt.

Tabelle VI.

Konzentration der Tonsuspension Proz.	Flockung erfolgt, wenn die Gleichgewichtskonzentration kleiner ist als g/100 ccm	Flockung erfolgt, wenn die adsorbierte Menge kleiner ist als g/100 ccm
10,3	4,1 Gu. arab.	0,8 Gu. arab.
5,2	2,54	0,27
2,6	1,42	0,11
10,6	1,6 Gelatine	1,6 Gelatine
5,3	1,2	0,8
2,6	0,3	0,26

Trotz der relativ wenigen Versuche, die vorliegen, kann festgestellt werden:

1. Die zur Schutzwirkung erforderliche Konzentration an Schutzkolloid wächst schneller an als die Konzentration der Suspension.

2. Die adsorbierte Menge an Schutzkolloid wächst ebenfalls schneller an als die Konzentration der Suspension.

5. Versuche über die kataphoretische Wanderung.

Es mußte wertvoll sein, auch darüber nähere Kenntnis zu erlangen, welche Beziehungen zwischen der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit der Aggregate aus Schutzkolloid und lyophobem Kolloid (Suspension) und der Konzentration des Schutzkolloids, dessen adsorbierter Menge, dem Auftreten der Schutzwirkung und vor allem dem Aufbau der Umhüllungsschichten bestehen.

Es ist bekannt[9]), daß die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Quarzteilchen in Gelatinelösung mit zunehmendem Gelatinegehalt abnimmt, bis zu einem konstanten Wert, welcher der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit der Gelatine entspricht. Bei dieser Konzentration wären dann die Quarzteilchen von einer Gelatineschicht völlig umhüllt, deren Eigenschaften allein für die elektrokinetischen Vorgänge maßgebend sind. Diese umhüllten Quarzteilchen verhalten sich bei verschiedenen p_H-Werten wie die Teilchen der Gelatine selbst.

Weiterhin soll die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Silbersolen bei Gelatinezusatz im Gebiet der Schutzwirkung konstant werden[10]).

[9]) H. Freundlich und Abramson, Z. physik. Chem. **133**, 51 (1928).

[10]) H. Freundlich und Loening, Kolloid-Beih. **16**, 1 (1922).

Bei unseren Versuchen erfolgte die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit nach der Methode der wandernden Grenzfläche in einem Apparat, der dem von Hacker[11]) beschriebenen nachgebildet war. Da wir nur Vergleichswerte anstrebten, konnten wir auf die Messung der Spannung zwischen den Meßelektroden verzichten, es mußte lediglich das Spannungsgefälle konstant gehalten werden.

Die Versuche wurden im Thermostaten mit Tonsuspensionen unter Zusatz von Gummiarabikum bzw. Gelatine ausgeführt. Die Beobachtung der Grenzfläche erfolgte mit Hilfe eines Kathetometers. Die Grenze war immer scharf ausgebildet und besonders deutlich sichtbar, wenn sie von hinten mit diffusem Licht beleuchtet wurde. Die Überschichtungsflüssigkeit wurde durch Auszentrifugieren der Suspension gewonnen. Nach Stromschluß wurde die Geschwindigkeit der aufsteigenden Grenzfläche beobachtet, die Ablesungen geschahen anfangs alle $2^1/_2$, später alle 5—10 Minuten. Die Versuche wurden mindestens während $2^1/_2$ Stunden verfolgt, in dieser Zeit waren die Geschwindigkeiten nahezu konstant, es kamen jedoch gelegentlich auch Schwankungen bis zu 5 Proz. vor. In jedem Falle wurden die Mittelwerte aus den Geschwindigkeiten genommen, die sich aus den in $^1/_2$, 1, $1^1/_2$, 2 und $2^1/_2$ Stunden zurückgelegten Strecken errechnen ließen. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII enthalten.

Die Ergebnisse sind in nachstehender Fig. 13 aufgetragen. Es sind auch die Grenzen der Schutzwirkung und die Gleichgewichtskonzentrationen, bei denen die Knickpunkte der Volumkurven auftreten, eingezeichnet.

Tabelle VII.

a) Gummiarabikum, Tonkonzentration 2,6 Proz., Spannung 215 V, 25° C.

Konzentr. des Gu. arab. in g/25 ccm	Wanderungsgeschwindigkeit in Richtung zur Anode: mm/Std. pro Volt/cm
0	12,57 · K*)
0,260	13,00
0,490	13,10
0,565	10,30
0,600	9,12
0,738	7,70
0,982	7,80

b) Gelatine, Tonkonzentration 5,3 Proz., Spannung 215 V, 40° C.

Konzentration d. Gelatine in g/25 ccm	Wanderungsgeschwindigkeit in Richtung zur Anode: mm/Std. pro Volt/cm
0	12,90 · K*)
0,10	7,40
0,19	5,20
0,35	3,50
0,69	2,70
1,21	2,70

*) K = Umrechnungsfaktor auf 1 Volt/cm Spannungsgefälle.

[11]) Hacker, Kolloid-Z. **62**, 66 (1933).

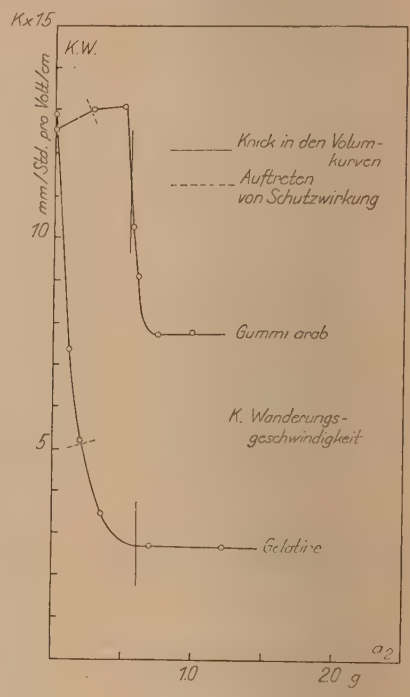


Fig. 13

Die Versuche zeigen, daß schon ganz geringe Mengen von Gelatine eine starke Verminderung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit der Tonteilchen hervorrufen. Von der Konzentration an, bei der auch die Sedimentvolumkurve (Fig. 5) einen Knick aufweist, bleibt dann die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit konstant.

Im Gegensatz hierzu verändern geringe Mengen an Gummiarabikum die Wanderungsgeschwindigkeit des Tons nur sehr wenig. Bei dem Gehalt an Gummiarabikum jedoch, welcher dem Knick der Volumkurve entspricht, tritt ein plötzlicher Abfall auf den konstanten Endwert ein, der dann von einer weiteren Erhöhung des Gehalts an Schutzkolloid unabhängig ist.

Wir können feststellen, daß die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Solteil-

chen bei Zusatz von Schutzkolloiden dann den unveränderlichen Wert annimmt, der dem Schutzkolloid entspricht, wenn die Umhüllungsschicht der Solteilchen eine gewisse maximale Dicke erreicht hat. Es steht dies jedoch in keinem Zusammenhang mit dem Auftreten einer „Sättigung" der Oberfläche der Solteilchen, da die Adsorption des Schutzkolloides auch weiterhin noch zunimmt. Das Auftreten der Schutzwirkung erfolgt unabhängig von der Erreichung der dem Schutzkolloid entsprechenden kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit.

6. Zusammenfassung.

1. Die Adsorption von Schutzkolloiden an Tonsuspensionen von einheitlicher Teilchengröße wurde untersucht, wobei eine Trennung der Suspension vom überschüssigen Schutzkolloid durch Zentrifugieren erfolgte. Für Gummiarabikum, Gelatine und Dextrin wurden Adsorptionsisothermen aufgestellt.

2. Die beim Zentrifugieren ermittelten Sedimentvolumina zeigen charakteristische Gesetzmäßigkeiten, welche Rückschlüsse auf den Aufbau der Adsorptionsschichten zulassen.

3. Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Tonteilchen bei Gegenwart von Schutzkolloiden nimmt bei steigender Kolloidkonzentration den Wert der Wanderungsgeschwindigkeit des zugesetzten Schutzkolloids an. Die Konzentration an Schutzkolloid, bei welcher dieser Zustand erreicht ist, entspricht dem Knickpunkt der zugehörigen Sedimentvolumkurve.

4. Die drei untersuchten Schutzkolloide zeigten hinsichtlich der adsorbierten Mengen, der Art der Wasserbindung, der Flockung usw. erhebliche Unterschiede. Die Adsorption eines hydrophilen Kolloids bewirkt nicht unbedingt zugleich auch Schutzwirkung. Tritt diese ein, so ist dasjenige Schutzkolloid am wirksamsten, welches in größter Menge adsorbiert wird. Die Grenzkonzentration, bei welcher Schutzwirkung erreicht ist, macht sich im Verlauf der Adsorptionsisothermen der Sedimentvolumkurven und der Kurven der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit in keiner Weise kenntlich.

Diskussionsbemerkungen:

Manegold (Dresden): Wenn man aus der Höhe des Sedimentvolumens auf die Größe von Wasserhüllen schließen will, so setzt das voraus, daß sich die sedimentierenden Teilchen im Sediment stets in der gleichen Packung anordnen.

Nimmt man an, daß durch die Art und Menge des zugesetzten Schutzkolloids auch die Packungsart der Teilchen im Sediment beeinflußt wird, so bereitet die Erklärung der Beobachtung, daß in einigen Fällen die Sedimenthöhe mit wachsender Schutzkolloidkonzentration abnimmt, keine Schwierigkeit: bei geringer Konzentration haften die sedimentierten Teilchen fester aneinander und können deshalb eine lockerere Packung bilden als bei höherer Schutzkolloidkonzentration, bei der sie voneinander abgleiten und sich dichter lagern.

Samec (Laibach): Frage nach der Natur des Dextrins (gelb oder weiß)?

Ultramikroskopische Aggregationsformen und Sedimentationsvolumen zeigen eine gewisse Beziehung.

Mutzenbecher (Frankfurt a. M.-Höchst): Zu der hier angeschnittenen Frage des Verhaltens hochgereinigter Schutzkolloide wird auf eigene Versuche aus dem Freundlich'schen Arbeitskreis hingewiesen. Sie bestätigten den von Wo. Pauli aufgestellten Satz, daß reinste Kolloide einander immer flocken. Hochgereinigtes Serum-Paraglobulin flockte elektrolytarmes Eisenoxydsol; erst nach Zusatz von Säure, Lauge oder bei höheren Kochsalzkonzentrationen trat Schutzwirkung auf (Biochem. Z. **243**, 113).

Samec (Laibach): Ultramikroskopische Beobachtung gibt in verschiedenen Fällen ganz verschiedene Strukturen (traubenförmige oder einfache fadenförmige Anordnung), so die Anschauung Manegold's bestätigend.

v. Buzágh (Budapest): Ich möchte zu diesen Ausführungen bemerken, daß das Sedimentvolumen von lyophoben Teilchen um so größer ist, je größer die Haftfähigkeit ist. Deshalb möchte ich fragen, ob diese Erscheinung bei den angeführten Untersuchungen berücksichtigt wurde.

Seelich (Kiel): Das Sedimentationsvolumen ist unter anderem von der Bildung von Agglomeraten während des Ausfällungsvorganges abhängig, deren Größe für die Struktur und damit auch für das Volumen des Sedimentes maßgebend ist.

Sauer (Stuttgart) Schlußwort: Es wurde davon abgesehen, Schutzkolloide in hochgereinigtem Zustand für die Versuche zu verwenden, da durch eine derartige Behandlung teilweise eine so weitgehende Veränderung der Kolloide herbeigeführt wird, daß gerade die charakteristischen Eigenschaften, die untersucht werden sollen, verloren gehen.

Eine Apparatur für differentiale und integrale katalytische Hydrierung.

Von Erich Manegold und Freimut Peters.
(Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden.)

(Eingegangen am 16. September 1938)

Allgemeines.

Bei allen Vorgängen, bei denen aus einem Behälter ein Gas — sei es durch Reaktion, durch Sorption oder durch Permeation — verschwindet, interessiert nicht nur, als Integraleffekt, die Größe des in einem bestimmten Zeitintervall verschwundenen Gasvolumens, sondern auch, als Differentialeffekt, die Geschwindigkeit dieses Gasverlustes zu jedem beliebigen Zeitpunkt innerhalb des obigen Zeitintervalls.

Beide Größen lassen sich in einfacher Weise gleichzeitig ermitteln, wenn man das in jedem Zeitelement verschwindende Gasvolumen elektrolytisch durch ein gleichgroßes Gasvolumen ersetzt, so daß der ursprüngliche Gasdruck während der ganzen Versuchsdauer unverändert bleibt.

Die jeweils herrschende Stromstärke gibt uns dann ohne weiteres ein Maß für den Differentialeffekt des Vorganges, d. h. für die Geschwindigkeit des Gasverlustes, und das in einem Wasserstoff-Coulombmeter während der Versuchsdauer entwickelte H_2-Volumen zeigt sofort den Integraleffekt des Vorganges, d. h. die Größe des verschwundenen Gasvolumens, an.

Aus der Beziehung

$$96450 : it = 11200 : v_0 \qquad (1)$$

ergibt sich für den Differentialeffekt:

$$\frac{dv_0}{dt} = \frac{11200}{96450}\, i$$

$$0{,}116\, i \ \frac{\text{ccm}}{\text{sec}}, \qquad (2)$$

i = Stromstärke in Ampere; t = Zeit in Sekunden; v_0 = H_2-Volumen in ccm bei 0°, 760 mm.

Für den Integraleffekt erhält man:

$$v = \frac{760\ T}{p\ 273} \int_{t=0}^{t=t} \frac{\delta v_0}{\delta t}\, dt \text{ ccm}$$

oder

$$= \frac{760\ T}{p\ 273} \int_{t=0}^{t=t} 0{,}116\ i_t\, dt \text{ ccm} \qquad (3)$$

bei T^0 absolut und p mm Hg.

Bei dieser Differential-Integral- (oder Amperemeter-Coulombmeter-) Methode ist es keineswegs notwendig, daß das verschwindende Gas mit dem elektrolytisch entwickelten Gas identisch ist, denn im allgemeinen läßt sich die Apparatur stets so anordnen, daß an der entscheidenden Stelle eine Durchmischung der Gase nicht zu befürchten ist.

I. Die Anwendung der Methode bei der katalytischen Hydrierung.

1. Die Apparatur.

In dem untenstehenden Schema (Fig. 1) ist das Prinzip der Hydrierapparatur so übersichtlich dargestellt, daß sich eine weitere Beschreibung erübrigt.

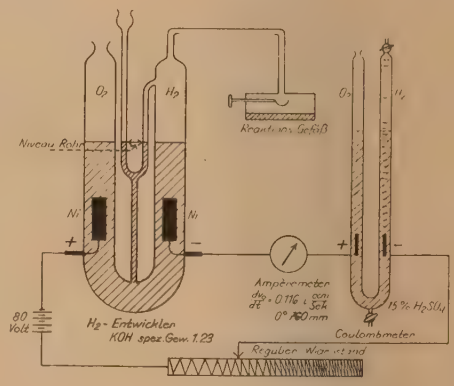


Fig. 1

Die Arbeitsweise ist denkbar einfach:

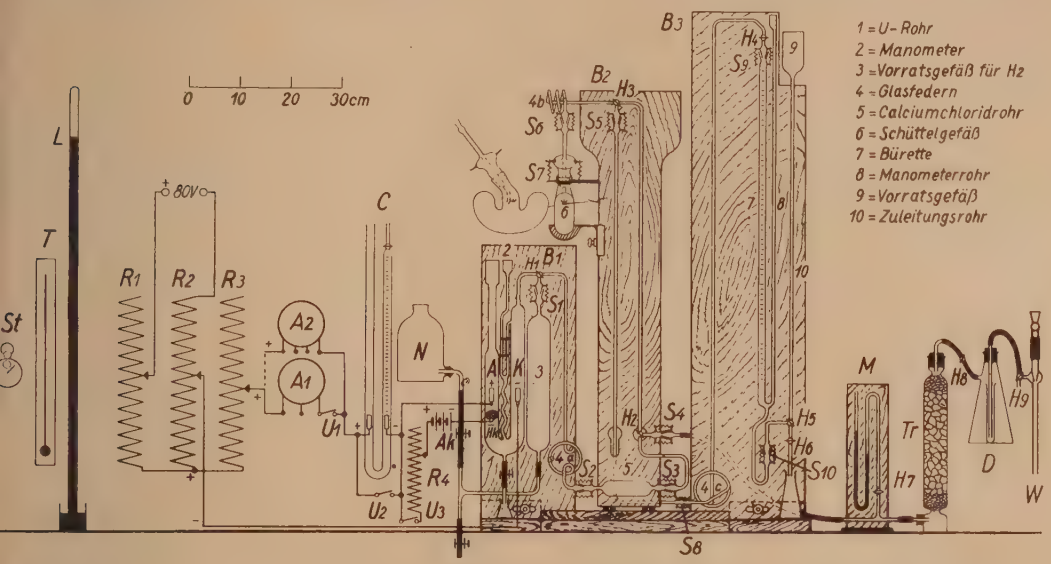
Nachdem die Hydrierente mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt ist, wird die zu hydrierende Substanz durch Umdrehung eines Halters in das aushydrierte Lösungsmittel gekippt. Durch die jetzt einsetzende Wasserstoffaufnahme entsteht in dem H_2-Generator ein Unterdruck, der durch die elektrolytische Entwicklung von H_2 unter Einregulierung einer bestimmten Stromstärke zum Verschwinden gebracht wird. Bei Niveaugleichheit ist die in der Zeiteinheit aufgenommene Wasserstoffmenge ebenso groß wie die von dem Strom i elektrolytisch nachgelieferte Menge.

Im weiteren Verlauf der Hydrierung hat man nur die Stromstärke so nachzuregulieren, daß die Menisken im Niveaurohr auf gleicher Höhe bleiben. Die in jedem Zeitpunkt herrschende Strom-

stärke wird als repräsentative Größe für die Hydriergeschwindigkeit (oder Hydrierstärke) notiert.

Fällt die Stromstärke schließlich auf = 0, so ist die Hydrierung beendet, die insgesamt aufgenommene Wasserstoffmenge wird am H_2-Coulombmeter abgelesen und auf Normalbedingungen umgerechnet.

Die Ausführung der Apparatur erkennt man aus der beigefügten maßstäblichen Skizze (Fig. 2).



Hauptteile der Apparatur:
A = Anode
A_1 = Amperem. 0,1 A u. 0,5 A
A_2 = ,, 10 A, 5 A, 1 A
Ak = Akkumulator
B_1 = Wasserstoffentwickler
B_2 = Schüttelbrett
B_3 = Brett m. Bürette
C = Coulometer
D = Druckflasche
H_1–H_9 = Hähne
Hk = Hilfskathode
K = Kathode
M = Manometer
N = Nivelliergefäß
R_1 = Widerstand 50 Ω
R_2 = ,, 50 Ω
R_3 = ,, 1100 Ω
R_4 = ,, 920 Ω
S_1–S_{10} = Schliffe
Tr = Trockenturm
U_1–U_3 = Schalter
W = Wasserstrahlpumpe

Hilfsgeräte:
L = Barometer
St = Stoppuhr
T = Thermometer

Fig. 2

Zunächst ist hervorzuheben, daß der eigentliche Hydrierapparat keine Schlauchverbindungen enthält, sondern vollkommen aus Glas (Normalschliffe und Glasspiralen) aufgebaut ist.

Der Wasserstoffentwickler ist mit Kalilauge vom spez. Gew. 1,23 gefüllt. Diese Konzentration erwies sich zur Verringerung störender Schaumbildung am günstigsten. Die Elektroden bestehen aus Nickelblech.

Zwischen den beiden Schenkeln des H_2-Generators ist das U-förmige Niveaurohr angebracht, dessen Menisken auf Niveaugleichheit einreguliert werden müssen. (Bei langdauernden Hydrierungen müssen Änderungen des Atmosphärendruckes und der Außentemperatur hinsichtlich der Niveaueinstellung berücksichtigt oder apparativ ausgeschaltet werden.)

Mit dem H_2-Entwickler ist ein Vorratsgefäß für Wasserstoff verbunden. Es dient zur Ausspülung und Füllung der evakuierten Hydrierente mit Wasserstoff.

Vor seinem Eintritt in das Hydriergefäß muß der Wasserstoff durch ein mit gekörntem $CaCl_2$ gefülltes Trockenrohr hindurchstreichen. Es befindet sich in der Nähe der Drehachse des Schüttelbrettes, während die Hydrierente am oberen Ende desselben angebracht ist, wo die Schüttelweite des von einem Motor hin und her geschüttelten Brettes am größten ist.

Die Hydrierente hat die Form einer Niere, in deren Ausbuchtung ein breiter Glastubus mit seitwärts gebogenem Mantelschliff angesetzt ist. Durch den hierzu passenden Kernschliff führt das H_2-Einleitungsrohr in das Reaktionsgefäß. Das in den Tubus hineinragende Rohrende läuft in eine dreiarmige Klaue aus, die zur Aufnahme des kleinen Glasschälchens dient, in das die zu hydrierende Substanz (oder der Katalysator) hineingewogen wird.

Bei einer Drehung des vorher erwähnten Kernschliffes um 180° (der Kernschliff ist zwecks leichterer Drehbarkeit stöpselartig geformt und

peripher mit Glaszähnen besetzt), fällt das Glasschälchen in den Reaktionsraum und die Hydrierung beginnt.

Da das Reaktionsgefäß mit seiner Längsachse in der Schüttelrichtung an der Seite des Schüttelbrettes befestigt wird, so verhindert die Nierenform des Gefäßes, daß Flüssigkeitsspritzer vor der eigentlichen Hydrierung in das mit Substanz gefüllte Glasschälchen gelangen. Die Durchmischung der Flüssigkeit mit dem Wasserstoff und die Aufwirbelung des Katalysators ist sehr intensiv.

Zur Evakuierung der gesamten Apparatur mittels der Wasserstrahlpumpe ist oberhalb des Trockenrohres ein Dreiwegehahn angebracht. Statt des Wasserstoffentwicklers kann an das Hydriergefäß auch eine mit Wasserstoff gefüllte Bürette — wie bei gewöhnlichen Hydrierapparaturen — angeschlossen werden.

Für die Handhabung der Apparatur mögen folgende Bemerkungen genügen:

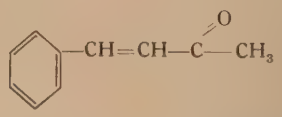
Um die Luft aus dem H_2-Entwickler zu verdrängen, läßt man einige Zeit einen Strom von 1—2 Ampere fließen, wobei das Coulombmeter kurz geschlossen wird. Das mit Wasser gefüllte Vorratsgefäß wird dann mit Hilfe des Niveliergefäßes (N) mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt.

In das Reaktionsgefäß wird eine bestimmte Menge des Lösungsmittels und eine abgewogene Menge des Katalysators eingefüllt, das Glasschälchen mit einer abgewogenen Substanzmenge in die dreiarmige Klaue gesetzt und mit dem Kernschliff vorsichtig in den Tubus des Reaktionsgefäßes eingeführt. Nach Befestigung des fertig montierten Reaktionsgefäßes in der Haltevorrichtung des Schüttelbrettes wird es mit dem — zunächst noch geschlossenen — H_2-Generator verbunden und evakuiert. Schließlich wird die Pumpe abgestellt, und man läßt den Wasserstoff aus dem Vorratsbehälter langsam einströmen (gegebenenfalls kann die Apparatur mit H_2 mehrmals ausgespült werden). Der nach dieser Füllung noch vorhandene Unterdruck wird mit Hilfe des H_2-Entwicklers beseitigt (Niveaugleichheit). Jetzt wird der Motor eingeschaltet und das Brett langsam geschüttelt, bis das Lösungsmittel mit H_2 gesättigt bzw. aushydriert ist. Dies erfordert etwa 5—10 Minuten.

Damit sind die Vorbereitungen beendet, und die eigentliche Hydrierung kann beginnen: Einschaltung des Coulombmeters in den Stromkreis, Schüttelbewegung verstärken (120—130 Gänge/min), Hereinwerfen des Glasschälchens in das Reaktionsgefäß, Stoppuhr laufen lassen, Elektrolysierstrom auf Niveaugleichheit einregulieren.

2. Die Meßergebnisse.

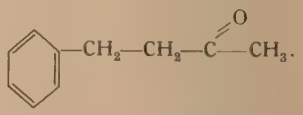
a) Allgemeine Bemerkungen. Als zu hydrierende Substanz verwendeten wir in allen Fällen das schon von M. G. Vavon[1]) untersuchte Benzalazeton, das drei Doppelbindungen im Benzolkern, eine Äthylenbindung und eine —CO— Bindung im Molekül enthält:



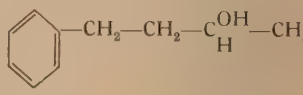
Mol.-Gew. = 146,08

Vavon stellte analytisch fest, daß die katalytische Hydrierung dieser Substanz (13 g Benzalazeton, 30 g Äther, 6 g Platin-Schwarz) stufenweise verläuft:

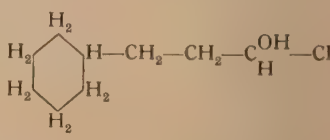
Nach Aufnahme von 1 Mol H_2 pro Mol Benzalazeton verschwindet zunächst die Äthylenbindung unter Bildung von Phenylbutanon



Das zweite Mol H_2 bringt die —CO-Bindung zum Verschwinden unter Bildung von Phenylbutanol



Mit der Aufnahme des dritten, vierten und fünften H_2-Moleküls werden die Doppelbindungen des Benzolkerns hydriert, und es resultiert schließlich das Zyklohexyl-Butanol.



Die quantitativen Angaben, die Vavon über die Hydriergeschwindigkeit in den verschiedenen Hydrierstadien macht, sind leider recht spärlich. Es werden nur folgende Zahlen angeführt:

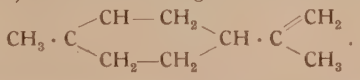
[1]) M. G. Vavon, „Hydrogénation catalytique de la benzylidène-acétone", C. R. Acad. Sci. **154**, 1705 (1912).

	Aufgenommenes H_2-Volumen in Liter	Beobachtungszeit in Min.	Aufnahmezeit für 2 Liter	Hydriergeschwindigkeit in ccm/sec.	Stromstärke in Amp. i
1 H_2	2	6	6	5,55	47,9
2	4	17	11	3,03	26,1
3	6	44	27	1,235	10,65
4	8	74	30	1,11	9,59
5	10	130	56	0,596	5,15

Die Hydriergeschwindigkeit ist also besonders groß während der Bindung der beiden ersten H_2-Moleküle. Die Doppelbindungen im Kern werden viel langsamer hydriert. Zwei von ihnen zeigen nur wenig unterschiedliche Geschwindigkeiten.

Berechnet man aus den Werten der Hydriergeschwindigkeit (dv/dt) nach Gl. (2) die zugehörige Stromstärke in Ampere, so findet man die Zahlen in der letzten Spalte der obigen Aufstellung.

Bei der Hydrierung von 35 g Limonen (Mol.-Gew. = 136,13) mit 9 g Platin-Schwarz gibt Vavon[2]) eine Beobachtungsreihe ausführlicher an:



	Aufgenommenes H_2-Volumen in ccm	Beobachtungszeit in Min.	ccm / 5 Min.	Hydriergeschwindigkeit in ccm/sec.	Stromstärke in Ampere
1 H_2	1100	5	1100	3,67	31,6
	2200	10	1100	3,67	31,6
	3350	15	1150	3,83	33,1
	4530	20	1180	3,93	33,9
	5700	25	1170	3,90	33,6
2 H_2	6670	30	970	3,23	27,9
	7630	35	960	3,20	27,6
	8610	40	980	3,27	28,2
	9560	45	950	3,17	27,3
	10480	50	920	3,07	26,5
	11400	55	920	3,07	26,5
	12150	60	750	2,50	21,6
	12400	65	250	0,83	7,16
	12450	120	<5	0,016	0,138

Das erste H_2-Molekül wird unter Bildung von Dihydro- und das zweite unter Bildung von Tetrahydro-Limonen aufgenommen. In beiden Fällen zeigt die Hydriergeschwindigkeit unterschiedliche, aber konstante Werte.

Setzt man diese für die einzelnen Hydrierungsstufen konstante Hydriergeschwindigkeit auch bei der Hydrierung des Benzalazetons voraus, so führen die Vavon'schen Messungen zu folgenden Kurvenbildern:

Fig. 3a zeigt die Abhängigkeit des aufgenommenen H_2-Volumens von der Versuchsdauer.

Berechnet man aus den geradlinigen Kurvenstücken die zugehörige Hydriergeschwindigkeit $\Delta v/\Delta t$ in ccm/sec und trägt man diese Werte in Abhängigkeit von dem aufgenommenen H_2-Volumen auf, so resultiert die Treppenkurve der Fig. 3b.

Diese an die potentiometrischen Titrationskurven erinnernden Treppenkurven sind nun das Charakteristikum der hier beschriebenen Differential-Integral-Methode. Wir erhalten sie direkt, wenn wir statt des oft schwer zu berechnenden Quotienten $\Delta v/\Delta t$ die gemessene Stromstärke i in Abhängigkeit von dem aufgenommenen bzw. im Coulombmeter entwickelten H_2-Volumen graphisch darstellen.

Selbstverständlich läßt sich auch ohne weiteres die Volum-Zeit-Kurve zeichnen, wenn man die im Coulombmeter entwickelten H_2-Volumen als Funktion der Zeit darstellt. Diese Kurve besitzt für das tiefere Studium der katalytischen Reaktionen jedoch nicht die große Bedeutung wie die Differential-Integral-Kurve der Fig. 3b.

Werden die verschiedenen Doppelbindungen im Benzalazeton oder einer beliebigen anderen Substanz — äußerlich gesehen — nicht mit konstanter Geschwindigkeit hydriert, so verwischen sich die Treppenstufen, und es sind Kurven vom Typ der in Fig. 4 gezeichneten zu erwarten.

[2]) M. G. Vavon, „Sur l'hydrogénation du limonène", C. R. Acad. Sci. 152, 1675 (1911).

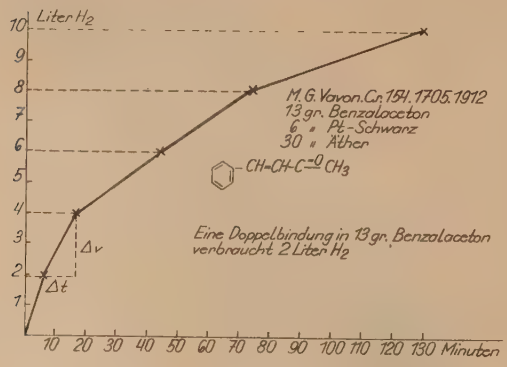


Fig. 3a

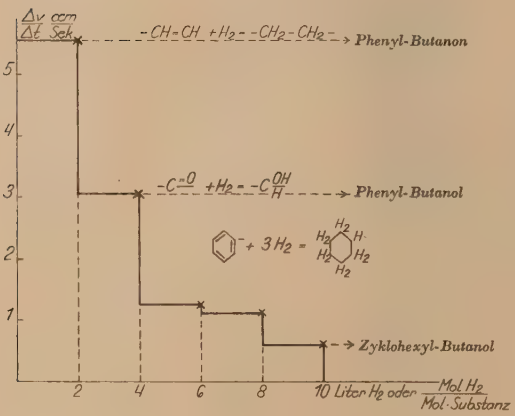


Fig. 3b

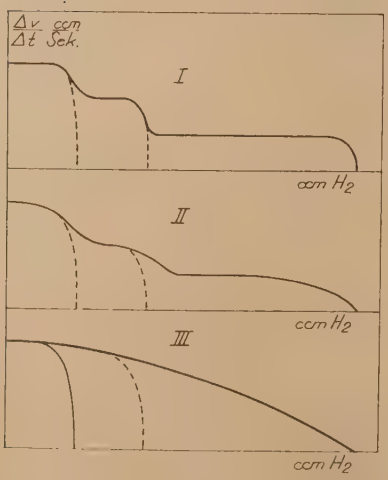


Fig. 4

Reicht die Wirksamkeit des Katalysators nicht aus, um alle Doppelbindungen des Benzalazetons zu hydrieren oder wirkt der Katalysator bzw. die Katalysatorkonzentration selektiv auf eine bestimmte Art von Doppelbindungen, so wird die Treppenkurve vorzeitig abbrechen und in die dünn ausgezogenen bzw. gestrichelten Kurven übergehen.

Zwischen diesen Kurventypen sind natürlich alle Übergänge möglich.

b) Eigene Messungen über Hydrierstärke und Selektivität verschiedener Katalysatoren. Für den von uns gemessenen Verlauf der Benzalazeton-Hydrierung bei Verwendung verschiedener Katalysatoren wollen wir als Beispiel nur die Kurven der Fig. 5 angeben.

Der stufenweise Abfall der Hydrierstärke tritt hier deutlich in Erscheinung und die Stufen selbst entsprechen den stöchiometrischen Verhältnissen. Man erkennt jedoch auch, daß die Katalysatoren hinsichtlich der drei verschiedenen Doppelbindungen des Benzalazetons eine gewisse Selektivität besitzen, die bei den späteren Versuchen noch deutlicher in Erscheinung treten wird: Das Platinoxyd hydriert die Äthylen- und Ketondoppelbindung mit gleicher Stärke, während der 17proz. Pt-SiO_2-Katalysator die Ketonbindung schwächer hydriert als die Äthylenbindung.

Es handelt sich hier um Katalysatoren, die von uns selber ohne besonders große Sorgfalt hergestellt wurden.

Bezieht man die von Vavon gemessene Hydrierstärke von ca. 48 Ampere auch auf eine Katalysatormenge von 0,2 g mit 17 Proz. Pt, so würde — unter Annahme einer einfachen Proportionalität zwischen Hydrierstärke und Kata-

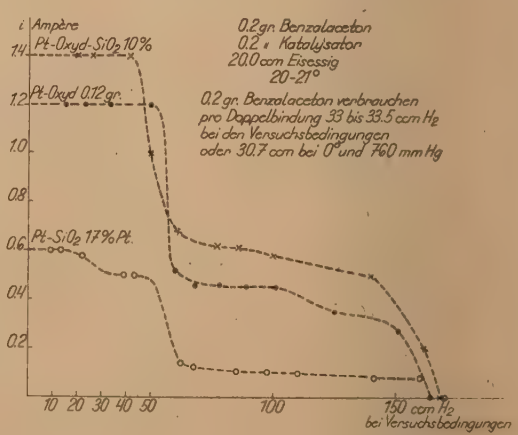


Fig. 5

lysatormenge — die errechnete Hydrierstärke 0,27 Ampere betragen.

Sie ist also nur halb so groß, wie der von uns beobachtete Wert von 0,6 Ampere.

Ob die der Rechnung zugrunde gelegte Proportionalität zwischen der Hydrierstärke und der Katalysatormenge in allen Fällen aufrecht zu erhalten ist, bleibt noch zu beweisen, wir haben jedoch mehrere Versuche hierüber ausgeführt, die diese einfache Beziehung aufwiesen.

Tabelle I. Hydrierstärke (in Ampere) und Selektivität verschiedener Katalysatoren der Membranfilter-Gesellschaft-Göttingen bei der Hydrierung von Benzalazeton.

Versuchsbedingungen: 0,2 g Benzalazeton in 20 ccm Lösungsmittel. — 0,2 g Katalysator. — Versuchstemperatur 20—21°. — Barometerstand 741—759 mm Hg.

0,2 g Benzalazeton verbrauchen für 1 Doppelbindung 30,7 ccm H_2 0°·760 mm oder 33—33,5 ccm bei den Versuchsbedingungen.

Fabrikzeichen	Träger	Solvens	Hydrierstärke in Ampere (*i*) Athylen-DB.	Keto-DB.	Ring-DB.
		a) Palladium-Katalysatoren.			
Pd 1	$BaS4_4$	Alkohol p. A.	0,2	0,0	0,0
Pd 5	„	Merck	0,9	0,0	0,0
Pd 10	„	„	1,3	0,0	0,0
Pd 5	SiO_2-Gel	„	0,6	0,0	0,0
Pd 10	„	„	1,1	0,0	0,0
Pd-Oxyd 10	„	„	1,9	0,0	0,0
Pd 1	$BaSO_4$	Eisessig p. A.	0,32	0,0	0,0
Pd 5	„	Merck	1,22	0,0	0,0
Pd 10	„	„	2,1	0,0	0,0
Pd 5	SiO_2-Gel	„	2,3	0,0	0,0
Pd 10	„	„	2,8	0,0	0,0
Pd-Oxyd 10	„	„	2,9	0,0	0,0
Kolloides Pd n. Paal	„	50 Proz. „	1,4	0,0	0,0
		b) Platin-Katalysatoren.			
Pt 13	SiO_2-Gel	Alkohol	0,22	0,0	0,0
Pt 17	„	„	0,55	0,0	0,0
Pt 10 Proz n. Kaffer[4])	Kohle	„	0,07	0,0	0,0
Kolloides Pt n. Skita		50 Proz. „	0,32	0,0	0,0
Pt 7a	SiO_2-Gel	Eisessig	0,31	0,165	0,0
Pt 7	„	„	0,31	0,18	0,0
Pt 13	„	„	0,60	0,52	0,10
Pt 17	„	„	1,27	1,16	0,25
Pt 25	„	„	1,60	1,46	0,26
Pt 10 Proz. n. Kaffer[4])	Kohle	„	0,11	?	0,0
Pt-Schwarz n. Feulgen[5]) 0,18 g		„	0,41	0,41	0,08
Pt-Oxyd n. Adams[6]) 0,12 g		„	1,20	1,20	0,47
Kolloides Pt n. Skita		50 Proz. „	0,80	0,72	0,08

In der Tabelle I sind für verschiedene im Handel[3]) erhältliche und für verschiedene nach Literaturangaben hergestellte Katalysatoren die von uns gefundenen Hydrierstärken angegeben. Die Abhängigkeit der Hydrierstärke von der Größe des aufgenommenen H_2-Volumens kann man den Kurven der Fig. 6 entnehmen.

Die untersuchten Pd-Katalysatoren besitzen bei unseren Versuchsbedingungen eine hohe Hydrierselektivität für die Äthylenbindung des Benzalazetons, da sie weder die Ketogruppe noch den Ring angreifen.

Auch die Pt-Katalysatoren in alkoholischer Lösung besitzen für die Äthylenbindung eine hohe Selektivität.

Die Katalysatoren Pt 7 und Pt 7a hydrieren in Eisessig außer der Äthylendoppelbindung auch die Ketogruppe und lassen den Ring unbeeinflußt.

Die übrigen Katalysatoren greifen in Eisessig auch noch den Ring an (ausgenommen der Pt-Kohle-Katalysator nach Kaffer).

[3]) Der Membranfiltergesellschaft Göttingen sind wir für die kostenlose Überlassung der Hydrierkatalysatoren zu Dank verpflichtet.

[4]) H. Kaffer, „Die Anwendung der Dehydrogenisationskatalyse nach Zelinsky zum Nachweis von Dekalinen im Urteer", Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1261 (1924).

[5]) R. Feulgen, „Darstellung von Pt-Mohr", Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 360 (1921).

[6]) V. Voorhees und R. Adams, „The use of the oxydes of Platinum for the catalytic reduction of organic compounds" I, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1397 (1922).

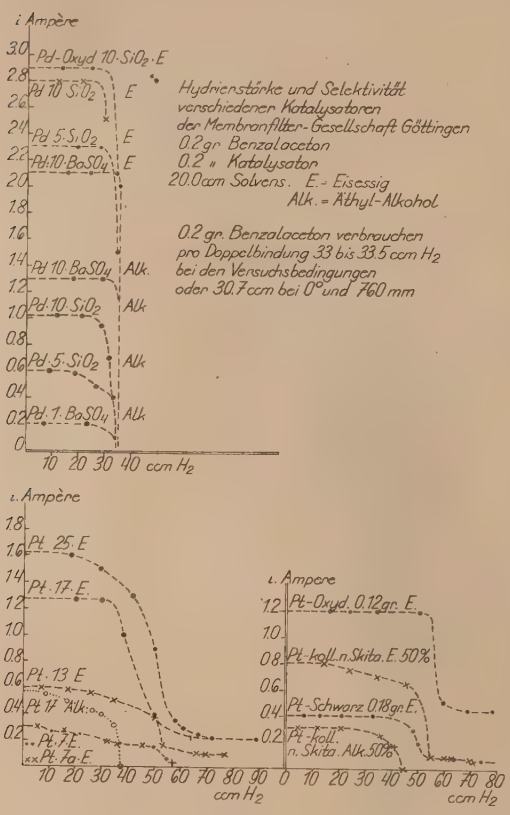


Fig. 6

Aus dem hier vorliegenden Versuchsmaterial darf man jedoch nicht den Schluß ziehen, daß die gemessenen Werte der Hydrierstärke und die beobachtete Selektivität der untersuchten Katalysatoren auch für alle anderen Versuchsbedingungen Geltung besitzen.

Es erscheint sehr wohl möglich, daß ein Katalysator, der die Ringdoppelbindungen des Benzalazetons nicht angreift, unter den gleichen Bedingungen z. B. die Ringdoppelbindungen der Benzoesäure zu hydrieren vermag.

Einen ähnlichen Fall beschreibt Köppen[7]):

„1 g Maleinsäure werden mit Hilfe von 0,5 g des Katalysators Pt 7 (mit ca. 7 Proz. Pt) in 1 Stunde mit konstanter Geschwindigkeit zu Bernsteinsäure aushydriert. Benzoesäure wird jedoch nicht angegriffen.

Wiederholt man denselben Versuch mit einem Katalysator Pt 15 (mit ca. 15 Proz. Pt), so wird die Maleinsäure wieder mit derselben Geschwindigkeit hydriert wie bei Anwendung von Pt 7, und außerdem aber auch die Benzoesäure. Der zweite Katalysator unterscheidet sich von dem ersteren — vom Pt-Gehalt abgesehen — durch seine gröbere Kornausbildung, denn er wurde aus dem Pt 7 Katalysator nach dem Keimverfahren hergestellt."

Ferner beobachtet Köppen, daß 1 g Maleinsäure mit 0,5 g Pt 7 in 60 Minuten hydriert wird, während die Fumarsäure unter den gleichen Bedingungen dazu 80 Minuten benötigt. Bei noch feinerer und weniger dichter Verteilung auf dem Träger werden diese Unterschiede noch größer.

Soweit wir die Literatur über die Katalysatoren der MFG. überblicken, liegen Messungen von R. Kuhn, Zechmeister, Kaufmann und Mitarbeitern mit folgenden Ergebnissen vor:

Kuhn und Möller[8]) benutzten für ihre Hydrierungen Platinoxyd und Palladiumoxyd, die vor Versuchsbeginn im Reaktionsgefäß reduziert und mit H_2 gesättigt werden, ferner die Trägerkatalysatoren der Membranfilter-G. m. b. H. Göttingen, 7, 7a und 17 (Platin auf Kieselgel). Diese sind für Karotinoide, Sterine u. a. hervorragend geeignet, aber bei gewissen stickstoffhaltigen basischen Verbindungen (Laktoflavin, Purine, Prodigiosin u. a.) unbrauchbar. „Für die Perhydrierung aromatischer Ringsysteme empfehlen wir dagegen nur die starken Kieselgelkatalysatoren 13 und 17 . . . Mit dem Kieselgel-Platin 17 gelingt die Perhydrierung von Stilben in Eisessig glatt, während sich mit Kieselgel-Platin 7 die Hydriergeschwindigkeit nach Absättigung der aliphatischen Doppelbindung sehr stark verlangsamt. Die besten Präparate von α-Karotin Schmp. 187° waren mit Platinoxyd in Dekalin-Eisessig nicht zuverlässig zu perhydrieren, mit dem Trägerkatalysator 17 wurden genau 11 Mole H_2 aufgenommen, obwohl durch Kohlenwasserstoffe (Dekalin) die Aktivität der Trägerkatalysatoren herabgesetzt wird.

Der vergiftete Trägerkatalysator 7a soll nach freundlicher Privatmitteilung von Herrn R. Köppen im allgemeinen Ketongruppen unverändert lassen. Bei den von uns untersuchten Karbonylpolyenen wurde in den meisten Fällen auch die CO-Gruppe, wenn auch langsam, so doch weitgehend angegriffen. Die Verwendung der stärksten Kieselgelkontakte (Nr. 13 und 17) ist jedoch bei vielen von uns hydrierten Karbonylpolyenen der von PtO_2 vorzuziehen, da erstere im Gegensatz zu PtO_2 zuverlässigere Endwerte für die Hydrierung bis zur Alkoholstufe wenigstens bei höhermolekularen Polyenen ergeben" (z. B. 2 mg Substanz, 20 mg PtO_2, 2 ccm Solvens).

Soweit ein Vergleich mit den von uns gefundenen Hydrierintensitäten zuverlässig ist, stimmen die von Kuhn und Möller beschriebenen Beobachtungen mit den unsrigen überein.

Im Gegensatz zu diesen Befunden stellen Zechmeister und v. Cholnocky[9]) fest, daß der Katalysator Pt 7a die Ketongruppe des Kapsanthins nicht hydriert (32,66 mg Kapsanthin, 150 mg Katalysator). Der Katalysator Pt 17 (30 mg Capsanthin, 250 mg Katalysator) reduziert jedoch diese Ketongruppe. Das stimmt wieder mit den Messungen von Kuhn und

[7]) R. Köppen, „Die Hydrier- und Dehydrier-Wirkung an Platin-Kontakten in Abhängigkeit von der Trägersubstanz und dem Zerteilungsgrad des Platinmetalls auf dem Träger", Z. Elektrochem. **38**, 938 (1932).

[8]) R. Kuhn und E. F. Möller, „Katalytische Mikrohydrierung organischer Verbindungen", Angew. Chem. **47**, 145 (1934).

[9]) Zechmeister und v. Cholnocky, „Ein Apparat zur katalytischen Hydrierung im Halbmikro-Maßstab", Chemiker-Ztg. **60**, 655 (1936).

Möller und den unsrigen überein. Zechmeister und v. Cholnocky hydrieren Substanzen, die 1—11 Doppelbindungen enthalten (26—80 mg Substanz, 100 bis 300 mg Katalysator), wobei die Stoffe entweder als Eisessig-Suspensionen oder als homogene Lösungen in Eisessig-Dekalin (1:1) vorliegen.

Kaufmann und Baltes[10]) wenden die Trägerkatalysatoren Nr. 13, 13b und 17 (Platin auf Kieselgel) in der analytischen Chemie der Fette zur Bestimmung der Hydrierzahl (d. h. der Zahl aller vorhandenen Doppelbindungen) an, und beschreiben sie als „hervorragend geeignet".

„Von großem Einfluß auf die Hydrierung ist das Lösungsmittel. Wir konnten feststellen, daß die Hydrierung am schnellsten in Eisessig verläuft, obwohl dieses Lösungsmittel nicht allen Wünschen entspricht. Fette mit hohem Gehalt an gesättigten Bestandteilen sind nämlich darin schwer löslich, auch scheiden sich die bei fortschreitender Hydrierung entstehenden gesättigten Glyzeride bzw. Fettsäuren aus. Trotzdem geht in der Regel die Reaktion quantitativ zu Ende, ihre Geschwindigkeit würde aber größer sein, wenn während des gesamten Versuches eine homogene Lösung vorläge. Andere Lösungsmittel, wie Dekalin, Methylzyklohexan — niedrig siedende Lösungsmittel, wie Alkohol, Chloroform u. a., scheiden von vornherein wegen ihres hohen Dampfdruckes aus — erfüllen zwar die letztgenannte Bedingung, die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber hier trotzdem sehr viel kleiner als in Eisessig." (20—40 mg Fett, 2,0 ccm Eisessig, 10 bis 20 mg Katalysator.)

Über die selektiven Hydrierwirkungen des kolloiden Platins bzw. Palladiums finden sich bei Hückel[11]) zahlreiche interessante Beispiele.

3. Schluß.

Die vorhergehenden Angaben sollen keineswegs besagen, daß die gemessenen Hydrierstärken unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht weiter zu steigern seien. Wir haben mehrfach Katalysatoren hergestellt, die beträchtlich höhere Hydrierstärken aufwiesen als die hier angeführten. Wir werden darauf zurückkommen, sobald die systematischen Messungen über die Anwendung der Differential-Integral-Methode genügendes Material geliefert haben, um auch quantitative Zusammenhänge zwischen der Hydrierstärke eines gegebenen Katalysators und den herrschenden Versuchsbedingungen erkennen zu können.

Besonders interessiert uns dabei die Frage nach der Gültigkeit der Beziehung:

$$\text{Hydrierstärke} = \text{Hydrierwert} \times \text{Katalysatorkonzentration}.$$

Erst die Kenntnis des Hydrierwertes bzw. der „spezifischen Hydrierfähigkeit" kann für eine quantitative Theorie der katalytischen Dynamik eine ausreichende Grundlage bilden. Allerdings ist diese Frage erst dann erfolgreich zu bearbeiten, wenn es gelingt, in bezug auf Stärke und Selektivität standardisierte Katalysatoren reproduzierbar darzustellen. Ob die im Handel befindlichen Katalysatoren der MFG. stets dieselbe Stärke und Selektivität besitzen, kann durch die vorliegenden Messungen noch nicht sicher entschieden werden. Hinsichtlich der Selektivität allein scheinen sie jedoch eine gute Konstanz aufzuweisen.

Es ist durchaus möglich, daß sich die hier beschriebene Apparatur auch für katalytische Oxydationen und andere Gasreaktionen eignen wird. Auch für Reaktionen zwischen zwei gasförmigen Reaktionsteilnehmern, die sich elektrolytisch entwickeln lassen, erscheint das Prinzip anwendbar, sofern die Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu groß wird. Es ist natürlich naheliegend, mit diesem Prinzip eine automatische Selbststeuerung zu verbinden.

Zusammenfassung.

Es wird eine Hydrierapparatur beschrieben, bei der das in der Zeiteinheit verschwindende H_2-Volumen durch ein gleichgroßes Volumen elektrolytisch ersetzt wird, so daß der Gasdruck in dem Reaktionsgefäß konstant bleibt.

Die in jedem Augenblick der Reaktion herrschende Stromstärke in Ampere ist dann ein Maß für die vorliegende Hydriergeschwindigkeit, und das im H_2-Coulombmeter abgelesene H_2-Volumen ist zahlenmäßig identisch mit dem bis zu diesem Zeitpunkt aufgenommenen H_2-Volumen.

Trägt man die jeweils herrschende Hydriergeschwindigkeit oder die Hydrierstärke eines Katalysators in Abhängigkeit von dem jeweils aufgenommenen H_2-Volumen auf, so resultieren bei der Hydrierung des Benzalazetons Treppenkurven, deren Stufen im allgemeinen stöchiometrisch den verschiedenen Doppelbindungen des Benzalazetons entsprechen.

Für verschiedene Katalysatoren des Handels und der Literatur wurde ihre Hydrierstärke und Selektivität bei der Hydrierung des Benzalazetons experimentell ermittelt. Hinsichtlich der Selektivität einiger Trägerkatalysatoren ergab sich Übereinstimmung mit den Messungen anderer Autoren.

* * *

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir für die Unterstützung dieser Arbeit unseren Dank aus.

[10]) H. P. Kaufmann und J. Baltes, „Die Bestimmung der Hydrierjodzahl und ihre Anwendung bei der Analyse des Essangöls", Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2537 (1937).

[11]) W. Hückel, „Katalyse mit kolloiden Metallen" (Leipzig 1927).

Über den Einfluß der Feinstruktur der Adsorptionsschichten auf die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen.

Von A. v. Buzágh (Budapest). (Eingegangen am 4. Oktober 1938)

1. Ich ergreife die Gelegenheit, vor Ihnen über die neueren Untersuchungen zu sprechen, die mit der sog. Arbeitsmethode auf dem Gebiete der Grenzschichtforschung in letzterer Zeit von mir und meinen Mitarbeitern ausgeführt worden sind. Die Anwendung dieser Methode zur Untersuchung der Struktur der Grenzschichten, die eine Erweiterung der Kenntnisse über die beim Haften mikroskopischer Teilchen an Wänden auftretenden Eigentümlichkeiten ermöglichen dürfte, führte in Zusammenhang mit kataphoretischen Messungen unmittelbar zur Frage, welche Aussage man aus der Änderung der Haftfähigkeit durch Einwirkung von verschiedenen Stoffen über die Feinstruktur der Adsorptionsschichten an festen Adsorbentien machen kann. Als gesichertes Ergebnis der früheren Untersuchungen läßt sich zunächst folgendes herausstellen:

I. Die Haftfähigkeit — wie man sie mit der Haftzahl oder mit dem Abreißwinkel charakterisiert — stellt in reinen Flüssigkeiten eine für die stoffliche Beschaffenheit der haftenden Teilchen und der Haftwand charakteristische Größe dar.

II. Das Haften der Teilchen in Flüssigkeiten ist eine Wechselwirkung der Solvathüllen und bedeutet nur in extremen Fällen eine unmittelbare Anziehung der eigenen Bausteine der haftenden Teilchen und der Haftwand. Somit sind alle Einflüsse, die die Struktur und Zusammensetzung der Grenzschichten ändern, auch für die Haftfähigkeit von maßgebender Bedeutung.

III. Bezüglich der Änderung der Haftfähigkeit durch Einwirkung von verschiedenen Stoffen sind drei Gruppen der extremen Fälle zu unterscheiden:

a) Das Haften in Lösungen von starken Elektrolyten. In diesem Falle ist das Haften der Teilchen aneinander oder an einer Wand auf die interionischen (elektrostatischen) Kräfte zwischen den Ionen der elektrischen Doppelschichte zurückzuführen. Für die Änderung der Haftfähigkeit sind die zwei charakteristischen Variablen der elektrolythaltigen Systeme — namentlich die elektrische Ladung und die Dicke der elektrischen Doppelschicht — maßgebend. Anderseits zeigt hier die Haftfähigkeit auch mit der durch die Aktivitätskoeffizienten charakterisierten „Dispersionsintensität" des Mediums eine enge und einfache Beziehung, wie dies in der Gültigkeit des Wo. Ostwald'schen Aktivitätskoeffizienten-Satzes für die Haftfähigkeit in Elektrolytlösungen zum Ausdruck gelangt.[1])

b) Das Haften in Lösungen von Nichtelektrolyten beruht auf der Wirkung der intermolekularen Kräfte (Dipolkräfte, van der Waals'sche Kräfte) zwischen den Molekülen der Solvathüllen.

c) Das Haften in Lösungen von schwachen Elektrolyten. In diesem Falle ist bei der Änderung der Haftfähigkeit — z. B. infolge der Änderung der Zusammensetzung der Lösung — sowohl mit einer Ionenwirkung wie mit der Wechselwirkung der intermolekularen Kräfte zu rechnen.

2. Für die aufgeworfene Frage, — namentlich in welchem Maße die Feinstruktur der Grenzschicht in der Haftfähigkeit zur Geltung gelangt, bzw. inwiefern sich aus der Änderung der Haftfähigkeit auf die Struktur der Solvathülle, eventuell auf die Orientierung der adsorbierten Moleküle schließen läßt — sind insbesondere die zwei letzteren Fälle von Interesse. Vielversprechend waren diesbezüglich von vornherein die Versuche, die mit verschiedenen homologen und isomeren Kohlenstoffverbindungen ausgeführt wurden, die zugleich auch über den Einfluß der Molekülgröße, der Molekülform, der Hydratation auf die Haftfähigkeit nähere Auskünfte gegeben haben. Bei dieser Gelegenheit seien nur einige typische Beispiele — für die auch die Biologen Interesse haben — kurz angeführt.

Ein typischer und verhältnismäßig einfacher Fall liegt bei der homologen Reihe der einwertigen Alkohole vor. Die Versuchsdaten von K. Dux in der Tabelle I und die Kurven der Fig. 1 zeigen die Haftfähigkeit von Quarzteilchen an der Quarzoberfläche in Lösungen von Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol bei verschiedenen Molkonzentrationen. Die Messungen wurden mit homodispersem Quarzpulver (Teilchengröße 14,2 μ) mittels der Abreißwinkelmethode ausgeführt. Man sieht, daß der Sinuswert des Abreißwinkels mit zunehmender Alkoholkonzentration zunimmt, und zwar in um so größerem Maße, je größer das Molekulargewicht ist. Diese Änderung der Haftfähigkeit ist auf eine Abnahme der Schichtdicke infolge der Dehydratation der Solvathülle zurückzuführen. In reinem Wasser ist nämlich die

[1]) Vgl. A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **76**, 3 (1936).

Quarzoberfläche stark hydratisiert, d. h. mit einer dicken Wasserhülle bedeckt; infolgedessen ist auch die Haftfähigkeit zunächst klein. In Alkohollösungen wird die Solvathülle der Quarzoberfläche mit zunehmender Konzentration der Lösung an Wasser immerhin ärmer und infolgedessen auch dünner, die intermolekularen Kräfte zwischen den Molekülen der gegenüberstehenden Solvathüllen werden somit immermehr zur Geltung gelangen. Daß für die Haftfähigkeit in diesem Falle in der Tat die intermolekularen Wirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen verantwortlich zu machen sind, beweist der Befund, daß die Haftfähigkeit in enger Beziehung mit der dielektrischen Molekularpolarisation der Flüssigkeitsgemische steht. Die dielektrische Polarisation der Gemische wurde gemäß dem bekannten Ansatz

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2}{d}$$

berechnet, wo ε die D.K. der Gemische und d das spez. Gewicht derjenigen bedeutet. Aus den Zahlenwerten in der Tab. I und insbesondere aus der Fig. 2 ist ersichtlich, daß einem gleichen $P_{1,2}$-Wert bei den verschiedenen Alkoholen eine gleiche Haftfähigkeit entspricht. Die $\sin\alpha$-Werte liegen bei den drei Homologen auf einer gemeinsamen $\sin\alpha, P_{1,2}$-Kurve.

Tabelle I. Die Haftfähigkeit von Quarzteilchen in wässerigen Alkohollösungen.

Mol/Liter	Abreißwinkel α	$\sin\alpha$	$P_{1,2}$
	1. Methylalkohol		
0	3,6	0,064	17,4
1,24	5,1	0,087	17,8
2,48	6,0	0,105	18,3
4,96	6,2	0,107	18,9
7,44	6,6	0,115	20,6
9,6	11,6	0,201	21,5
12,4	18,0	0,309	23,5
14,8	30,0	0,500	25,3
17,3	39,0	0,630	27,4
18,6	50,5	0,772	28,6
22,3	67,0	0,920	32,8
	2. Äthylalkohol		
0	3,6	0,064	17,4
0,83	5,5	0,096	17,8
1,66	5,8	0,101	18,3
3,32	6,2	0,107	19,4
4,98	7,5	0,130	20,7
8,29	12,5	0,216	24,0
9,96	48,0	0,743	25,5
10,77	54,0	0,809	28,6
11,62	61,0	0,874	29,3
13,28	72,0	0,951	32,9
	3. Propylalkohol		
0	3,6	0,064	17,4
0,67	6,4	0,111	18,0
1,34	7,5	0,130	18,7
4,02	8,4	0,146	22,4
6,70	30,0	0,500	27,3
8,04	65,3	0,908	30,9
9,38	67,5	0,924	35,5
10,72	75,0	0,966	41,8

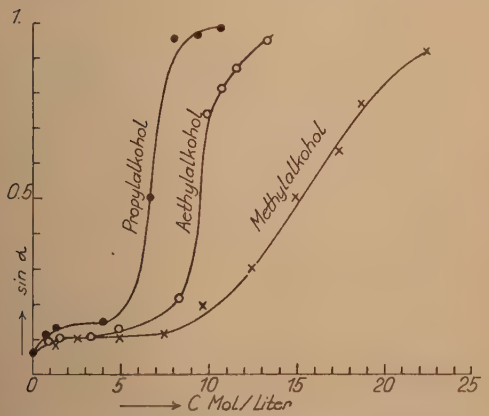


Fig. 1. Die Haftfähigkeit von Quarzteilchen in wässerigen Alkohollösungen.

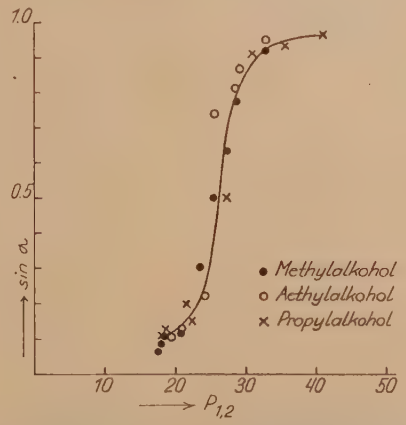


Fig. 2. Die Haftfähigkeit von Quarzteilchen in wässerigen Alkohollösungen in Abhängigkeit von der Molekularpolarisation.

Es hat sich diese Regelmäßigkeit nur bei den analog gebauten Verbindungen, in erster Reihe bei den homologen Verbindungen als gültig erwiesen. Verbindungen mit verschiedener Molekülgestalt beeinflussen nämlich bei gleich großer Molekularpolarisation die Haftfähigkeit verschiedenartig. In manchen Fällen besteht sogar auch in dem qualitativen Verlauf der Änderung der Haftfähigkeit ein Unterschied. Es hat sich z. B. gezeigt, daß das Dioxan — wie dies die

Versuchsergebnisse von M. Déri in der Fig. 3 zeigen — die Haftfähigkeit der Quarzteilchen sowohl qualitativ wie quantitativ ganz anders beeinflußt als die Alkohole.

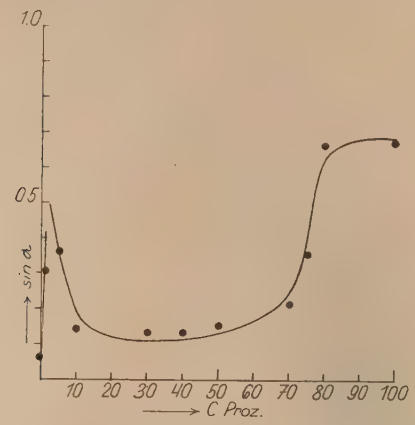


Fig. 3. Die Haftfähigkeit von Quarzteilchen in wässerigen Dioxanlösungen.

Diese Tatsache beweist, daß bei der Änderung der Haftfähigkeit durch Zusatz von Nichtelektrolyten nicht nur die dielektrischen Eigenschaften des flüssigen Mediums — wobei die Molekularpolarisation der Lösung zweifellos eine ausschlaggebende Rolle spielt sondern auch andere Eigenschaften wie die Polarität, die molekulare Konstitution, die Molekülgröße und die Molekülform des Gelösten maßgebend sind.

3. Eine große Bedeutung kommt — wie dies von vornherein zu erwarten war — auch den Eigenschaften der Oberfläche der festen Phase zu. Die mit verschiedenen festen Stoffen ausgeführten Haftversuche haben gezeigt, daß für die Haftfähigkeit nicht nur die Eigenschaften der flüssigen Phase, sondern auch die der festen Phase, die Polarität, die elektrische Ladung der Teilchen und der Haftwand bestimmende Faktore sind. Dies zeigt sich mit besonders ausgeprägter Deutlichkeit bei den Lösungen von polaren Verbindungen, u. a. bei den Fettsäurelösungen. Der Einfluß der elektrischen Eigenschaften der Teilchen und der Haftwand äußert sich sogar auch bei demselben Stoff, wenn sich der Ladungssinn ändern läßt. Zum Beispiel beeinflussen die einfachen wasserlöslichen Fettsäuren, wie dies die Versuchsergebnisse von J. Zimmermann[2]) in Fig. 4 und 5 zeigen, die Haftfähigkeit der negativ geladenen Quarzteilchen wesentlich anders als die der mit Aluminium- oder Thoriumionen positiv umgeladenen Teilchen.

[2]) Vgl. A. v. Buzágh und J. Zimmermann, Kolloid-Z. **84**, 16 (1938).

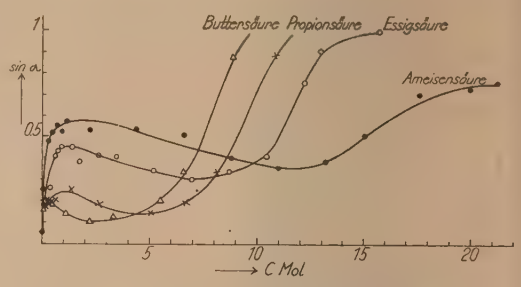


Fig. 4. Abreißwinkel von negativ geladenen Quarzteilchen in Fettsäurelösungen.

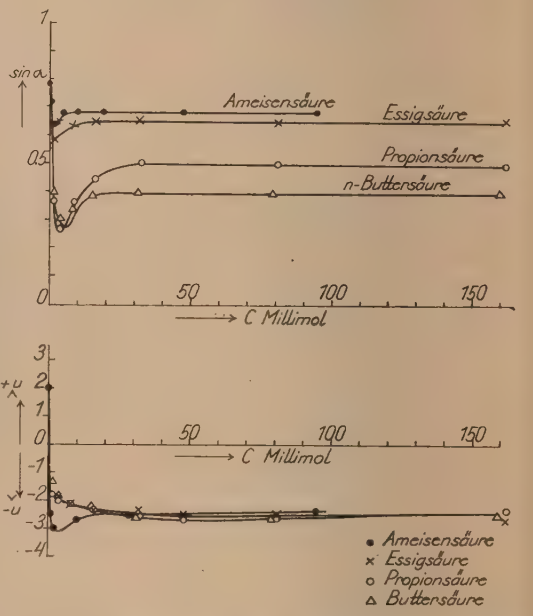


Fig. 5. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von positiv geladenen Quarzteilchen in Fettsäurelösungen.

Die Versuche mit Fettsäuren stellen zugleich typische Beispiele dar, wie die schwachen Elektrolyte die Haftfähigkeit beeinflussen. In diesem Falle kommt sowohl der Einfluß der Ionenwirkung wie der der Molekül- bzw. Dipolwirkung in der Änderung der Haftfähigkeit deutlich zum Ausdruck. In beiden Fällen — also sowohl bei negativ, wie bei positiv geladenem Quarz — lassen sich, wie dies in den Fig. 6 und 8 schematisch gezeigt wird, je drei verschiedene Gebiete mit eigenen Effekten unterscheiden. Bei negativ geladenem Quarz haben wir zunächst bei kleinen Konzentrationen eine reine Elektrolytwirkung, und zwar die entladende Wirkung der Wasserstoffionen vor uns. Dafür spricht einmal die Tatsache, daß hier — wie dies Fig. 8 zeigt —

ein Parallelismus zwischen der Zunahme der Haftfähigkeit und der Abnahme des elektrokinetischen Potentials besteht; dann zeigt die Zunahme der Haftfähigkeit auch mit den Dissoziationskonstanten eine Symbasie.[3])

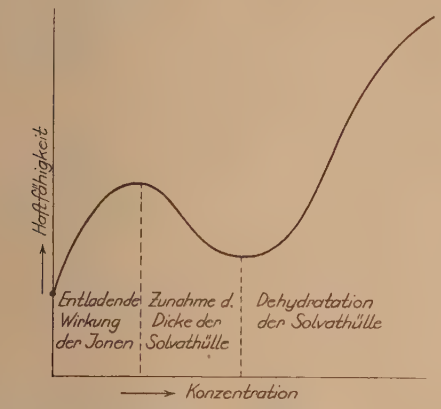


Fig. 6. Die Änderung der Haftfähigkeit von negativ geladenen Quarzteilchen in Lösungen von schwachen Säuren.

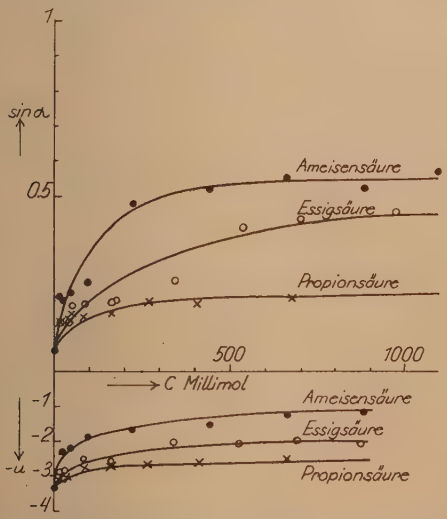


Fig. 7. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Quarzteilchen in verdünnten Fettsäurelösungen.

Die Abnahme der Haftfähigkeit im mittleren Gebiet der Konzentration läßt sich damit erklären, daß hier die Solvathülle infolge der Adsorption der Fettsäuremoleküle immer dicker wird. Das elektrokinetische Potential ändert sich nämlich in diesem Gebiet nicht wesentlich, auf eine Ionenwirkung in der elektrischen Doppelschicht läßt sich also dieser Effekt nicht zurückführen. — Von besonderer Bedeutung ist schließlich das dritte Gebiet, wo wir dem Wesen nach mit derselben Wirkung zu tun haben, wie bei den einwertigen Alkoholen. Die steile Zunahme der Haftfähigkeit ist nämlich auch hier auf die Dehydratation der Solvatschicht infolge der zunehmenden Adsorption der Fettsäuremoleküle zurückzuführen. Man sieht, daß die Haftfähigkeit auch hier in um so größerem Maße zunimmt, je größer das Molekulargewicht, bzw. je länger die Alkylketten sind. Inwiefern hier die bei den Alkoholen gültige Regelmäßigkeit bezüglich der Molekularpolarisation zur Geltung gelangt, steht vorläufig dahin.

4. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse bei positiv geladenem Quarz. Wie Fig. 8 schematisch zeigt, lassen sich auch hier drei Konzentrationsgebiete unterscheiden. Bei kleinen Konzentrationen — im ersten und im zweiten Gebiet — haben wir eine einfache Ionenwirkung vor uns, und zwar einen Umladungsvorgang und damit parallel eine Abnahme und dann eine Zunahme der Haftfähigkeit. Das Minimum der Haftfähigkeit fällt mit dem Maximum des elektrokinetischen negativen Potentials zusammen. Bei größeren Konzentrationen hat dagegen die Änderung des elektrokinetischen Potentials keinen merkbaren Einfluß auf die Änderung der Haftfähigkeit, denn bei größeren Konzentrationen ist die Haftfähigkeit unabhängig von der Konzentration, obwohl das elektrokinetische Potential mit zunehmender Konzentration noch weiter abnimmt.

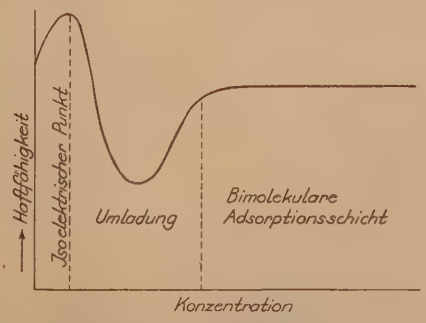


Fig. 8. Die Änderung der Haftfähigkeit von positiv geladenen Quarzteilchen in Lösungen von schwachen Säuren.

Es erschien von vornherein die Annahme plausibel, daß diese Erscheinungen ihren Ursprung in der Änderung der auf der Quarzoberfläche gebildeten „Dipoldoppelschicht" haben dürften, die dadurch zustande kommt, daß sich die Fettsäuremoleküle auf die Quarzoberfläche

[3]) Vgl. A. v. Buzágh u. J. Zimmermann, l. c.

orientiert lagern. Die Verhältnisse sprechen für folgende Strukturänderung der Adsorptionsschicht. Es entsteht zunächst — wie dies Fig. 9 schematisch zeigt — eine monomolekulare Schicht, in der die Moleküle mit der Karboxylgruppe an der positiven Quarzoberfläche haften. Der „a"-Zustand entspricht dem isoelektrischen Punkt. In weiterem lagert sich eine zweite Schicht „b" an, in der die COOH-Gruppen nach außen stehen. Diese zweite Schicht erteilt der Oberfläche eine negative Ladung, deren Größe durch die Dissoziierbarkeit der COOH-Gruppe bestimmt ist. Für die Haftfähigkeit ist aber in erster Reihe die Dicke dieser bimolekularen Schicht maßgebend, wie dies eben die Unabhängigkeit der Haftfähigkeit von der Konzentration bei größeren Konzentrationen beweist.

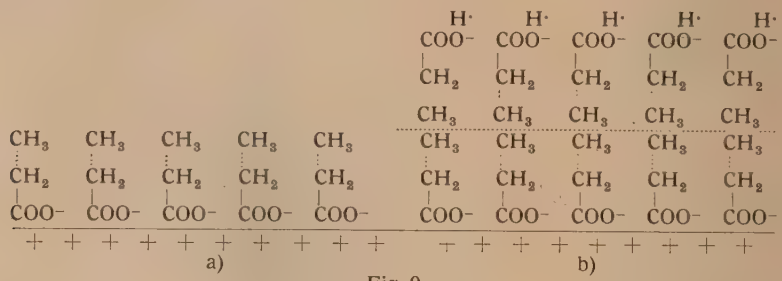


Fig. 9

5. Entscheidend waren diesbezüglich die Haftversuche, die mit molekularen Schichten von unlöslichen Fettsäuren ausgeführt wurden. Es wurden nach dem bekannten Verfahren von Langmuir und K. B. Blodgett[4]) sogenannte Aufbaufilms (built-up-films) oder alternierende Schichten von Stearinsäure auf mit Aluminiumionen positiv geladener Quarzplatte erzeugt, und es wurde dann auf dieser Platte die Haftfähigkeit von gleichfalls positiv geladenen Quarzteilchen gemessen. Es wurde zunächst eine monomolekulare Schicht auf der Quarzplatte erzeugt, indem die Platte einmal durch die Oberflächenschicht von Stearinsäure auf Wasseroberfläche hindurch aus dem Wasser herausgezogen wurde. Der Abreißwinkel zeigte auf dieser monomolekularen Schicht im Wasser einen Wert von 22°. Tauchte man die Platte nun wieder in das Wasser ein, so wurde — eine weitere monomolekulare Schicht auf die Platte aufgetragen, in der die COOH-Gruppen — wie dies Fig. 11 schematisch zeigt — nach außen stehen. Auf dieser zweiten Schicht war der Abreißwinkel 53°. Wurde dann eine dritte Schicht aufgetragen, dann nahm die Haftfähigkeit wieder ab, und der Abreißwinkel zeigte einen Wert von 20,5°. Und auf der vierten Schicht hat die Haftfähigkeit wieder einen gleichen Wert gezeigt, wie auf der zweiten Schicht, der Abreißwinkel zeigte nämlich einen Wert von 51°. Es ändert sich also auf diesen alternierenden Schichten auch die Haftfähigkeit alternierend. Diese Versuchsergebnisse beweisen deutlich, daß bei der Änderung der Haftfähigkeit in Lösungen von polaren Verbindungen die Orientierung der adsorbierten Dipole eine entscheidende Rolle spielt.

6. Zum Schluß sei hier kurz erwähnt, daß man mit der Haftmethode auch über manche Eigenschaften der Kolloide, u. a. über die der Eiweißkörper, wertvolle Angaben erhalten kann. Denn auch die Kolloide beeinflussen die Haftfähigkeit charakteristisch. Jedenfalls sind bei den Kolloiden die Verhältnisse insofern verwickelter, als in Kolloidlösungen in der Regel neben der Adsorption der Kolloidteilchen auch mit der Adsorption des hochdispersen Anteils zu rechnen ist. Immerhin

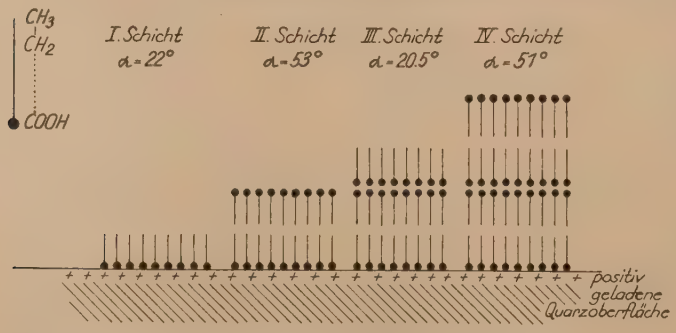


Fig. 10. Haftfähigkeit von positiv geladenen Quarzteilchen in molekularen Schichten von Stearinsäure.

[4]) K. B. Blodgett und J. Langmuir, Physic. Rev. **51**, 964 (1937).

ließen sich auch auf diesem Gebiete manche Regelmäßigkeiten feststellen.

Es hat sich — um nur einige Beispiele zu erwähnen — vor allem gezeigt, daß die Haftfähigkeit in Lösungen der Kolloide im isoelektrischen Punkt ein Maximum erreicht. Fig. 11 zeigt z. B. die Haftfähigkeit von Quarzteilchen in Gelatine- und Albuminlösungen bei verschiedenen p_H-Werten. Der isoelektrische Punkt hebt sich in beiden Fällen mit besonderer Schärfe heraus. Die Methode ist also in besonderem Maße zur Ermittlung des isoelektrischen Punktes der Kolloide geeignet.

Vielsagend sind in manchen Fällen auch die Konzentrationsfunktionen der Haftfähigkeit in Kolloidlösungen. Sie geben uns nämlich insbesondere über die sensibilisierende Wirkung und über die Schutzwirkung der Kolloide eine Auskunft. Daß der Ladungssinn der Teilchen und der Haftwand auch hier von maßgebender Bedeutung ist, zeigen u. a. die Versuche, die mit Gelatinelösungen ausgeführt worden sind (vgl. Fig. 12). Die obere Kurve bezieht sich auf positiv geladene Quarzteilchen; hier tritt nur eine Schutzwirkung auf. An der unteren Kurve — die mit negativ geladenem Quarz erhalten wurde — sehen wir zunächst eine sensibilisierende Wirkung, die Schutzwirkung tritt hier nur bei größeren Konzentrationen auf.

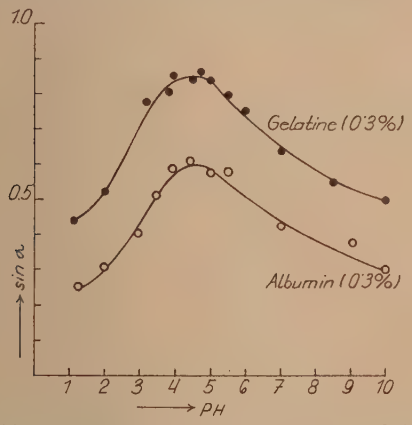


Fig. 11. Haftfähigkeit von Quarzteilchen in Gelatine- und Albuminlösungen in Abhängigkeit von der [H·] (variiert durch Zusatz von HCl und NaOH).

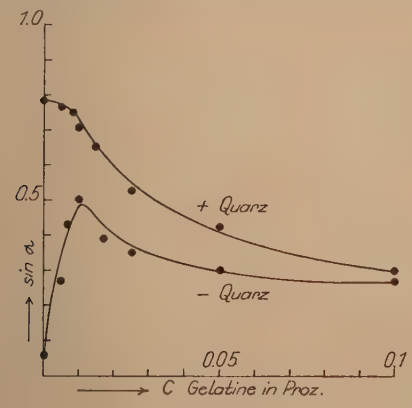


Fig. 12

Von besonderer Bedeutung ist — um es kurz zu erwähnen — die Tatsache, daß sich an Quarz auch aus Eiweißstoffen irreversibel adsorbierende Schichten erzeugen lassen. Solche Schichten sind besonders geeignet, um die Haftfähigkeit auf ihnen unter gut definierten Bedingungen untersuchen zu können. Aus dem Verhalten dieser Schichten beim Haften lassen sich auf die individuellen Eigenschaften der Eiweißkörper — auf ihre Solvatationseigenschaften, auf die Form ihrer Mizellen, in manchen Fällen sogar auch auf ihre chemische Struktur — wertvolle Schlüsse ziehen. — Ich hoffe, mit diesen Ausführungen einen Überblick über die interessante Erscheinung des Haftens gegeben zu haben, der die Leistungsfähigkeit dieses Gebietes vielleicht auch in der Biologie und Technik erkennen läßt.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein kurzer Überblick über die neueren Untersuchungen gegeben, die mit der Abreißwinkelmethode über den Einfluß von verschiedenenen organischen Verbindungen und Kolloiden auf die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen ausgeführt worden sind.

2. Während beim Einfluß der starken Elektrolyte auf die Haftfähigkeit in erster Reihe die Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht maßgebend sind, sind bei der Einwirkung von schwachen Elektrolyten und Nichtelektrolyten die intermolekularen Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen und die damit in enger Beziehung stehende Lyophilie der Grenzschicht entscheidend.

3. Es wird gezeigt, daß beim Haften in Lösungen von einwertigen Alkoholen eine enge Beziehung zwischen der Haftfähigkeit und der dielektrischen Molekularpolarisation der Lösung besteht, indem bei den verschiedenen Gliedern der homologen Reihe einer gleichen Molekularpolarisation eine gleiche Haftfähigkeit entspricht. Diese Regel hat sich nur bei analog gebauten, vor allem bei den homologen Verbindungen als gültig erwiesen. Dies beweist, daß für den Einfluß der Nichtelektrolyte auf die Haftfähigkeit fester Teilchen nicht nur die dielektrischen Eigen-

schaften der Lösung, sondern auch die individuellen molekularen Eigenschaften des Gelösten (molekulare Konstitution, Molekularvolumen, Molekülform, Polarität) bestimmend sind.

4. Die mit negativ und mit positiv geladenen Quarzteilchen in Fettsäurelösungen ausgeführten Haftversuche zeigen, daß auf die Haftfähigkeit auch die Orientierung der polaren Moleküle einen entscheidenden Einfluß hat. Der Einfluß der Orientierung der adsorbierten Moleküle ist insbesondere beim Haften auf „alternierenden" Schichten (Aufbaufilms) von schwerlöslichen Fettsäuren (z. B. Stearinsäure) deutlich ausgeprägt. Die Haftfähigkeit von positiv geladenen Quarzteilchen an einer Quarzplatte, die mit alternierenden Schichten von Stearinsäure bedeckt ist, ändert sich periodisch, je nachdem, ob die letzte Schicht mit der COOH- oder mit der Alkylgruppe nach außen weist.

5. Es wird an einigen Beispielen gezeigt, daß die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen an Wänden auch die Kolloide — u. a. auch die Eiweißstoffe — charakteristisch beeinflussen. Beim isoelektrischen Punkt der Kolloidlösung zeigt die Haftfähigkeit ein Maximum. Die Haftmethode ist also zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes der Kolloide geeignet. — Die Konzentrationsfunktionen der Haftfähigkeit in Kolloidlösungen geben uns vor allem über die sensibilisierende Wirkung und über die Schutzwirkung der Kolloide eine Auskunft. — Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, daß sich auch aus den Kolloiden, u. a. aus den Eiweißstoffen irreversibel adsorbierende Schichten an Oberflächen von festen Körpern erzeugen lassen. Aus dem Verhalten solcher Schichten beim Haften lassen sich auf die individuellen Eigenschaften der Eiweißkörper wertvolle Schlüsse ziehen. Man hat in der Abreißmethode ein einfaches Mittel in der Hand, das auch für eine ganze Reihe der Probleme, die die Biologie interessieren, fruchtbringend anwendbar sein dürfte.

Über die Bedeutung der Viskosität für die Erforschung des Baues von kolloiden Lösungen.

Von W. Philippoff (Berlin-Dahlem).

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.)

(Eingegangen am 16. September 1938)

Die Viskosität, der Widerstand gegen das Fließen, ist eine der Eigenschaften der kolloiden Lösungen, die am eingehendsten von allen anderen Eigenschaften untersucht wurde. Ihre bevorzugte Stellung gegenüber anderen Methoden verdankt sie dem Umstand, daß sie apparativ leicht und sehr genau (0,1 Proz. ist ohne weiteres zu erreichen) gemessen werden kann und daß die beobachteten Effekte sehr groß sind. Leider ist aber die Viskosität von einer Reihe verschiedener Faktoren abhängig, die sich meistens bei Änderung der Versuchsbedingungen gleichzeitig ändern können, so daß die Rolle eines bestimmten Faktors nur schwer zu erkennen ist. Wegen dieser Verwicklung hat die analytische Arbeitsrichtung für die Erforschung der Ursache der Viskosität eine größere Bedeutung als die synthetisch-induktive, die von einer Reihe theoretischer Annahmen ausgeht.

Es soll versucht werden, ein Bild der modernen Viskositätsforschung zu geben, um in zusammengefaßter Form deutlich zu zeigen, welche Faktoren bisher als wirksam bei der Viskosität angenommen worden sind und wie die Viskosität mit anderen Untersuchungsmethoden kombiniert werden kann, um das Problem der Struktur von kolloiden Lösungen zu klären.

Im Laufe der letzten Jahrzehnte ist eine Reihe von solchen Faktoren angegeben worden. Man könnte daher geneigt sein, anzunehmen, daß die meisten Umstände zumindestens bereits diskutiert worden sind und daß man wesentlich neue Erscheinungen zur Erklärung der Viskosität nicht benötigt. Was aber fehlt, und dies bildet die Hauptaufgabe der künftigen Viskositätsforschung, ist die quantitative Abgrenzung der Wirksamkeit der verschiedenen Faktoren im gegebenen Falle, wozu grundsätzlich die Heranziehung anderer Versuchsmethoden notwendig ist, die den in Frage kommenden Faktor jeweils in eindeutiger Weise erfassen.

Bevor wir hierauf eingehen, ist es notwendig, die Viskosität soweit zu beschreiben, daß einwandfrei erkannt wird, welche Erscheinungen zu untersuchen sind.

Bekanntlich ist die Viskosität der kolloiden Lösungen durch zwei wesentliche Umstände von derjenigen der „normalen niedermolekularen Stoffe" verschieden: sie ist viel höher, und sie ist nicht unabhängig von den Versuchsbedingun-

gen, also veränderlich. Der zweite Umstand zeigt schon, daß sie eine komplexe Eigenschaft ist, die durch eine Materialkonstante nicht zu erfassen ist. Als erstes Problem muß die Frage der Bestimmung von Materialkonstanten durch Viskositätsmessungen gelöst werden. Dieses ist theoretisch und experimentell durch die Aufnahme der „Fließkurve" (Ermittlung des Reibungsgesetzes) möglich, welche die Abhängigkeit des Geschwindigkeitsgefälles von der Schubspannung darstellt bzw. eine aus ihr abgeleitete Darstellungsweise. Ist die Aufnahme einer Fließkurve unmöglich, so kann z. Zt. eine einwandfreie Bestimmung von Materialkonstanten nicht durchgeführt werden.

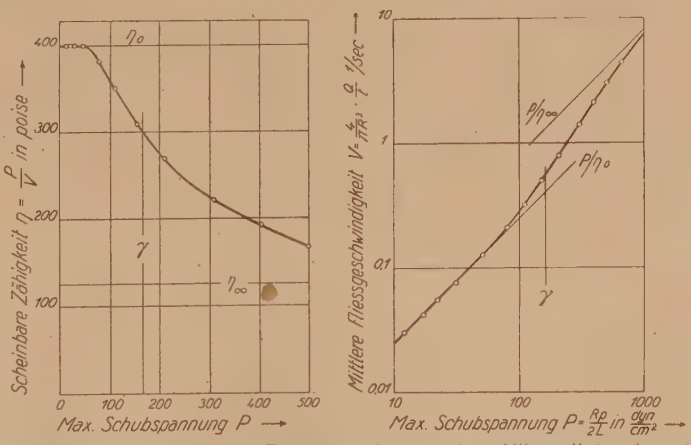


Fig. 1. Typischer Verlauf der Fließkurve von kolloiden Lösungen.

Es hat sich experimentell ergeben, daß in den Fällen, wo Fließkurven gemessen werden konnten, ihr Verlauf ein S-förmiger ist (Fig. 1), wobei also bei sehr kleinen und bei sehr großen Werten der Variablen ein Zustand entsprechend einer normalen „Newton'schen Flüssigkeit" erreicht wird: die meisten kolloiden Lösungen sind „nicht-Newton'sche Flüssigkeiten" mit veränderlicher Viskosität. Der Wert der Viskosität bei kleinen Werten der Variablen η_0 ist experimentell stets zu erfassen und zeigt die größten Änderungen bei den verschiedensten Beeinflussungen. Weiterhin ist der S-Verlauf meistens in einem so großen Bereich der Variablen deutlich ersichtlich, wie er bei anderen Meßmethoden kaum vorkommt. Änderungen im Verhältnis von 1 zu 1000 in den Variablen sind mindestens notwendig, in einigen Sonderfällen sogar $1:10^8$. Durch die Betrachtung von η_0 ist zunächst der Einfluß der Veränderlichkeit der Viskosität ausgeschaltet. Somit ist η_0 diejenige viskosimetrische Meßzahl, die man zum Vergleich mit anderen Eigenschaften heranziehen kann, und zwar zweckmäßig in Gestalt der relativen Viskosität η_{orel}.

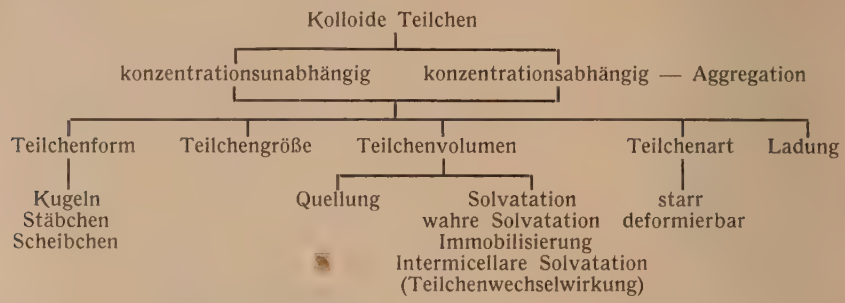
Die kolloiden Lösungen bestehen aus Teilchen kolloider Dimensionen, die in dem Dispersionsmittel dispergiert sind. Nun kann man sich ohne weiteres ein Konzentrationsgebiet vorstellen, in welchem die einzelnen Teilchen so weit voneinander entfernt sind, daß sie keinerlei Wechselwirkung untereinander haben. Viskosimetrisch äußert sich dieser Zustand darin, daß die relative Viskosität proportional der Konzentration verläuft. Es kann als experimentell gesichert angenommen werden, daß (wenige Sonderfälle, wie z. B. hydrophile Sole ohne Elektrolytzusatz ausgenommen) dieser Zustand bis zu $\eta_{rel} = 1{,}06$ verwirklicht werden kann. Dann ist die Viskosität η_{rel} allein durch die Neigung der η_{rel}—c-Kurve bestimmt, welche im folgenden $[\eta]$ genannt wird. Diese Konstante ist unabhängig von der Wechselwirkung nur durch die Teilchen selber bestimmt. Welche Faktoren man als maßgebend für diese Konstante angesehen hat, ist aus Tabelle I ersichtlich. Es muß im Auge behalten werden, daß alles darauf ankommt, den großen Unterschied zwischen dem theoretisch einfachsten Fall der starren Kugeln ($[\eta] = 0{,}025$) und den praktisch vorkommenden Werten zu erklären, wobei der Unterschied (Voluminosität V) bis zu 1600fach betragen kann.

Aus Tabelle I ist zu entnehmen, daß außer der noch schwer faßbaren Frage der starren oder nicht-starren (deformierbaren) Teilchen folgende vier Einflüsse allgemein als die maßgebendsten betrachtet werden:

1. die Teilchen-Form,
2. die Teilchen-Größe,
3. das Teilchen-Volumen:
   a) die wahre Solvatation,
   b) die Immobilisierung.

Hierbei wird unter „wahrer Solvatation" diejenige Lösungsmittelbindung verstanden, die unter Bildung einer Doppelverbindung mit dem Kolloid erfolgt. Als Immobilisierung betrachtet man dagegen diejenige Lösungsmittelbindung, welche ohne energetische Bindung, rein mecha-

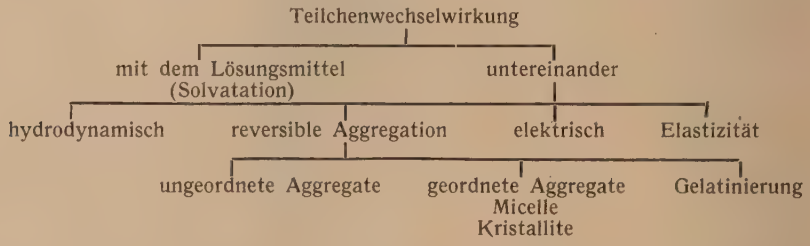
Tabelle I. Wirksame Faktoren bei den kolloiden Teilchen.



nisch durch „sterische Behinderung der Lösungsmittelmoleküle" bedingt ist, also etwa das Lösungsmittel innerhalb von Knäulen u. dgl. Bei den hydrophilen Solen kommt noch der Einfluß der elektrischen Ladung hinzu, der aller Wahrscheinlichkeit nach in Organosolen gegenüber den genannten Faktoren zurücktritt. Die Rolle dieser Faktoren wird später diskutiert.

Bei steigender Konzentration nähern sich die Teilchen, und es entsteht grundsätzlich eine Wechselwirkung. Wie in Tabelle II gezeigt wird, ist außer der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel (allgemein als Solvatation bezeichnet) noch die rein hydrodynamische Wechselwirkung (sterische Hinderung), die Aggregation, die elektrische Wechselwirkung von geladenen Teilchen und die evtl. vorhandenen Richtkräfte, etwa diejenigen, die für die Thixotropie verantwortlich gemacht werden, wirksam. Außerdem zeigen konzentriertere Lösungen stets elastische Erscheinungen.

Tabelle II. Wirksame Faktoren bei der Teilchenwechselwirkung.



Zwischen diesen beiden Gruppen von Erscheinungen, die z. T. gleichzeitig wirksam sind, befinden sich die Brown'sche Bewegung und die allgemein vorhandene Polydispersität, die berücksichtigt werden müssen.

Die Haupteinflüsse bei der Teilchenwechselwirkung, besonders bei Organosolen, sind somit:

a) die rein hydrodynamische Wechselwirkung,

b) die Aggregation.

Beide Einflüsse äußern sich viskosimetrisch darin, daß die Viskositäts-Konzentrationskurve steiler als proportional mit der Konzentration verläuft. Bei der Aggregation ändern sich die bei jeder Konzentration vorhandenen Teilchen, während bei der hydrodynamischen Wechselwirkung sie als konstant angenommen werden. Eine gewisse Trennung dieser beiden Einflüsse kann dann vorgenommen werden, wenn es gelingt, eine 1-konstantige Formel für den Verlauf der η_{rel}—c-Kurve anzuwenden. Dann sind nur die Teilchen für $[\eta]$ und somit für die jeder Viskosität zugehörige Konzentration maßgebend, während ihre Wechselwirkung nur durch die jeweilige Höhe der Viskosität, unabhängig von der Konzentration und $[\eta]$ ist. Dieses ist bei einer Reihe von Organosolen der Fall. Dann ist auch $[\eta]$ ohne weiteres auch aus höher konzentrierten Lösungen zu bestimmen.

Somit sind folgende Größen aus den Viskositätsmessungen zu entnehmen, die zum Vergleich mit anderen Eigenschaften geeignet sind:

1. Die Fließkurve, die alle Eigenschaften einer Lösung erfaßt.

2. Die Größe $[\eta]$ maßgebend für die Teilchen.

3. Die Konzentrationsunabhängigkeit von η_{rel} maßgebend für die Teilchenwechselwirkung.

Nach dieser Feststellung können wir zunächst die Ergebnisse betrachten, die allein aus Viskositätsmessungen erhalten werden können

Tabelle III. Die Erfassung der wirksamen Faktoren durch Viskositätsmessungen.

Meßgröße	$[\eta]$				Fließkurve + Konz.-Abhängigkeit			
Einflüsse	Teilchen				Teilchenwechselwirkung			
	Größe	Form	Volumen w. Solv.	Volumen Imm.	Polyd.	Hydr. W. W.	Rev. Aggr.	Elektr. Lad.
Konzentration	x	x	?	?	—	x	x	x
Temperatur	?	?	x	?	?	—	x	—
Lösungsmittel	?	?	x	?	?	—	?	x
Mischungen	x	x	—	—	x	x	?	x
Zusätze	?	?	?	—	—	—	x	x
Abbaureihen	—	—	—	?	—	—	?	?
Reversibilität	—	—	—	—	—	—	x	—

in Hinblick auf die quantitative Abgrenzung der Wirksamkeit der verschiedenen Faktoren. Die Übersicht gibt Tabelle III. Man sieht, daß wenn keine Annahmen über den Bau des Kolloidteilchens gemacht werden, alle Einflüsse verschiedene Faktoren gleichzeitig ändern. Aber durch Kombination von verschiedenen Einflüssen kann man doch einen tieferen Einblick gewinnen. Zum Beispiel, wenn Lösungsmittel und Temperatur gleichzeitig geändert werden, so ist sicherlich hauptsächlich die wahre Solvatation geändert, obwohl auch andere Einflüsse nicht vollständig auszuschalten sind. Aus solchen Versuchen bekommt man ein Bild von den Änderungsmöglichkeiten dieses Einflusses, wie von vielen Seiten auch durchgeführt wurde. Die Untersuchung von Fraktionen und Mischungen geben die Möglichkeit, die Polydispersität in ihrer Wirkung zu erfassen usw.

Außer diesen im wesentlichen bei einer Lösung oder zumindestens bei einem Stoff durchgeführten Untersuchungen hat man aber immer die Möglichkeit, durch Wahl eines besonderen Systems innerhalb einer Stoffreihe einen bestimmten Einfluß besonders stark hervorzurufen, um dann Analogieschlüsse auf die interessierenden Fälle zu ziehen. Als Beispiel: die Untersuchung des Temperatureinflusses bei solchen Systemen, die 100 und mehr Grad C Temperaturänderung zulassen, um den Temperatureinfluß formelmäßig zu erfassen. Die Untersuchung von Lösungsmittelgemischen zwischen dem reinen Lösungsmittel und der Flokkungsgrenze, die die Änderung der Solvatation u. ä. erfaßt usw. Allgemein bedeutet dieses die Untersuchung aller Einflüsse soweit es geht, oft aber werden aus experimentellen Gründen nur verhältnismäßig kleine Ausschnitte untersucht, um den Vorgang qualitativ nachzuweisen.

Um ein Bild über die Ergebnisse derartiger Untersuchungen an einem einzigen kolloiden System zu geben, sei beispielsweise die Nitrozellulose angeführt, die ein besonders geeignetes Objekt darstellt.

Einfluß	Umfang der Änderung
Abbau (Bleichen, Wärme, Licht)	1 zu 200
Temperatur (— 70 bis + 60° C)	1 zu 2,8
Lösungsmittel (Azeton/Nitrobenzol)	1 zu 2,7 (1,8)
Lösungsmittel + Temperatur	1 zu 6 (4)
Konzentration	1 zu 10^6
Mischungen und Fraktionen	nur in der Form der Fließkurve bemerkbar

Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf Volumprozente, alle anderen auf Gewichtsprozente.

Daraus ersieht man, wenn von dem $[\eta]$-unabhängigen Konzentrationseinfluß abgesehen wird, die überragende Stellung des Abbaues gegenüber den anderen Einflüssen. Worauf der Abbau beruht, soll nicht weiter diskutiert werden, doch ist unzweifelhaft, daß er mit einer Verminderung der Teilchengröße zusammenhängt.

Nun gehen wir zur Betrachtung derjenigen Untersuchungsmethoden über, die zusammen mit der Viskosität zu weiteren Aussagen verwendet werden können bzw. bereits verwendet wurden. Hier hat die Viskosität die Hauptrolle als Verbindungsglied zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Methoden, weil sie sich, wie gesagt, fast unter allen erdenklichen Versuchsbedingungen messen läßt. Tabelle IV bringt diese Aufstellung.

Besonders viel ist bereits gesagt worden, bzw. läßt sich für die Viskosität entnehmen aus der Teilchengrößenbestimmung, entweder auf chemischem Wege (Endgruppenbestimmung), osmotischem Wege oder mit der Ultrazentrifuge (Sedimentationsgleichgewicht und Sedimentationsgeschwindigkeit) bzw. freien Diffusion; weiterhin aus der Strömungsdoppelbrechung und der Röntgenoskopie von kolloiden Lösungen, alles Methoden, die in erster Linie auf

Tabelle IV. Die Erfassung der wirksamen Faktoren durch andere Meßmethoden.

Viskose Meßgröße	$[\eta]$				Fließkurve + Konz.-Abhängigkeit			
Meßmethoden	Teilchen				Teilchenwechselwirkung			
	Größe	Form	Volumen w. Solv.	Volumen Imm.	Polyd.	Hydr. W. W.	Rev. Aggr.	Elektr. Lad.
Endgruppenbestimmung	?	—	—	—	—	—	—	—
Chemische Umsetzungen	—	?	x	—	—	—	—	—
Teilchengröße, osmot.	x	—	?	?	—	?	x	?
Teilchengröße, Ultrazentr.	x	x	—	—	x	x	x	—
Freie Diffusion	x	?	—	—	x	x	x	—
Strömungsdoppelbrechung	?	x	—	—	x	?	?	—
Kataphorese	—	—	—	—	—	—	—	x
Dielektrische Messungen	—	?	?	—	—	—	—	—
Optische Absorption	x	—	—	—	—	—	x	—
Adsorptionsmessungen	—	—	x	—	—	—	—	—
Wärmetönungen bei Quellung	—	—	x	—	—	—	—	—
Dichtemessungen	—	—	x	—	—	—	?	—
Röntgenographie	?	x	x	—	—	—	x	—
Spreitung	x	—	—	?	—	—	—	?

die Teilchengröße und die Teilchenform ansprechen.

Es ist wohl sehr viel Material, besonders in den letzten Jahren, durch kombinierte Messungen der Viskosität und den anderen Methoden zusammengetragen worden, doch sind die Messungen meistens nur jeweils an einer einzigen Kombination von Kolloid + Lösungsmittel + Temperatur ausgeführt worden, so daß die Kernfrage, inwieweit die verschiedenen Faktoren z. B. in $[\eta]$ enthalten sind, noch nicht sehr weit gekommen ist. Erst durch planmäßige Variation der Versuchsbedingungen kann man, allerdings nach erheblicher Arbeit, dahinter kommen, wie $[\eta]$ aufgebaut ist, und zu der Frage Stellung nehmen, wodurch die Viskosität der kolloiden Lösungen bedingt ist.

Es ist im vorangehenden versucht worden, auf möglichst umfassendem Wege zu zeigen, was man von der Viskosität als Untersuchungsmethode nach dem derzeitigen Stand der Entwicklung erwarten kann.

Über den synthetisch-induktiven Weg zum Verständnis der Viskositätserscheinungen, der in den letzten Jahren besonders in Wien gepflegt wurde, ist bereits mehrfach berichtet worden, so daß hier das Hauptgewicht auf den vielleicht weniger bekannten analytischen Weg gelegt wurde.

Diese Ausführungen bilden sozusagen einen Fortschrittsbericht gegenüber der ersten zusammenfassenden Darstellung über die Viskosität der Kolloide, die jetzt vor 25 Jahren Wo. Ostwald auf der Faraday-Tagung 1913 gegeben hat.

Diskussionsbemerkungen:

Manegold (Dresden): In Ihrer Tabelle geben Sie für die „Fließgeschwindigkeit" als Dimension 1/sec an. Wie ist das zu verstehen?

Elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidpartikeln bei hohen Feldstärken.

Von K. Hoffmann. (Eingegangen am 2. Oktober 1938)

(Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.)

Im folgenden soll über einen Effekt berichtet werden, der bei der Messung von Wanderungsgeschwindigkeiten kolloider Teilchen bei sehr hohen Feldstärken gefunden wurde, und zwar zeigt es sich, daß bei hohen Feldstärken die spezifische Wanderungsgeschwindigkeit außerordentlich stark zunimmt.

Die Wanderungsgeschwindigkeit wurde hierbei aus der ultramikroskopisch gemessenen Verschiebung berechnet, die die Teilchen beim Durchgang einer Kondensatorenentladung durch die Elektrophoresezelle erleiden.

Die Schaltung der Versuche zeigt die Fig. 1. Die vom Motor N angetriebene Influenzmaschine I

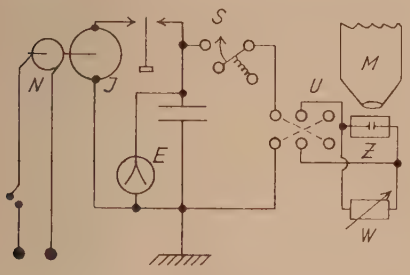


Fig. 1

lädt über die Ionisationsstrecke mit Abschirmeinrichtung D den Kondensator C auf. Dessen Spannung wird mit einem zuvor geeichten Braunschen Elektrometer gemessen und war durch dessen Meßbereich bis auf maximal 5600 Volt beschränkt. Durch Veränderung der Länge der Ionisationsstrecke und der Schirmstellung konnte die Spannung am Kondensator in weiten Grenzen variiert werden. Sie blieb dabei auch über längere Zeit genügend konstant (± 5 Proz.). Mit dem Schalter S konnte für kurze Zeit eine leitende Verbindung zwischen dem Kondensator und der Elektrophoresezelle hergestellt werden, während der Richtungssinn der Entladung durch den Umschalter U verändert werden konnte.

Zur Einstellung der durch die Zelle gehenden Strommenge waren variable Widerstände W vorgesehen und der elektrische Gesamtwiderstand wurde mit Hilfe einer Wheatestone'schen Brückenanordnung bestimmt.

Den Aufbau der Zelle zeigt die Fig. 2. Sie

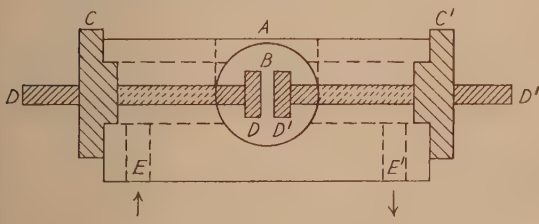


Fig. 2

bestand im wesentlichen aus einem mit 5 Bohrungen versehenen prismatischen Hartgummikörper. Die Bohrungen A, B dienten dabei zur Beobachtung bzw. Beleuchtung; durch die Bohrung F wurden die beiden in Hartgummistopfen befindlichen Platinelektroden D, D′ eingeführt, während die Bohrungen E, E′ zum Zu- bzw. Abfluß der Untersuchungsflüssigkeit benötigt wurden.

Die Beobachtung der Teilchenverschiebung erfolgte subjektiv mit Hilfe eines Mikroskopes und einer Okularteilung. Die Brennweite des Mikroskopes wurde so groß gewählt, daß die Beobachtungen auf den gesamten Raum zwischen den beiden Elektroden erstreckt werden konnten.

Für die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit aus den experimentellen Daten ist es zunächst wichtig, den Spannungsverlauf an den Platten der Zelle zu kennen. Dieser nimmt nach der Beziehung $E_t = E_0 \cdot e^{-t/R \cdot C}$ exponentiell mit der Zeit ab. [E_0 bzw. E_t Spannung vor bzw. zur Zeit t nach Kontaktschluß; C Kapazität (Farad), R Widerstand (Ohm)]. Die zwischen den Zellenplatten herrschende Feldstärke beträgt dann $F_t = E_0 \cdot e^{-t/R \cdot C} : A$ (A = Plattenabstand) unter deren Einfluß die Teilchen in der Zeit dt den Weg $ds = \mu F_t \cdot dt$ zurücklegen. (Für μ wird während der gesamten Kondensatorentladung ein mittlerer Wert angegeben, was natürlich nur angenähert richtig ist, aber für diese Versuche ausreicht). Diese Gleichung integriert ergibt für die Gesamtverschiebung den Ausdruck: $s = R \cdot C \cdot \mu E_0/A \cdot (1 - e^{-t/R \cdot C})$. Man sieht, daß nach entsprechend langer Zeit das zweite Glied in der Klammer verschwindet, und die Verschiebung durch $s = R \cdot C \cdot E_0 \cdot \mu/A$ gegeben ist.

Die für die Versuche wichtige Bestimmung der Niederspannungs-Wanderungsgeschwindigkeit erfolgte auf zweierlei Weise. Einmal mit Hilfe eines auf kleine Spannung aufgeladenen Kondensators mit großer Kapazität. Die Wanderungsgeschwindigkeit kann dann aus den elektrischen Daten in der schon oben gezeigten Weise berechnet werden.

Anderseits erfolgt diese Bestimmung durch Ausmessung der Bahnlänge, die die Teilchen ausführen, wenn eine Wechselspannung (50 Perioden) von etwa 5—10 Volt an die Zelle angelegt wird. Dann führen die Teilchen eine Vibration aus, deren mikroskopisch ausgemessene Amplitude (S) mit der Wanderungsgeschwindigkeit durch die Beziehung $\mu = s \cdot A \cdot \omega/E$ verknüpft ist.

Nach beiden Methoden werden gut übereinstimmende Wanderungsgeschwindigkeiten bei niedrigen Feldstärken erhalten, deren Mittelwert bei der Auswertung der Hochspannungsversuche zugrunde gelegt wird.

Die Fig. 3 zeigt die Ergebnisse an Teilchen in einem Sol von Wyoming-Bentonit. Dessen Mizellen zeichnen sich durch einen verhältnismäßig hohen Wert der Niederspannungs-Wanderungsgeschwindigkeit aus. Es ergibt sich, daß hier die spezifische Wanderungsgeschwindigkeit mit der Spannung in sehr starkem Maße zunimmt, und bei den höchst gemessenen Feldstärken den zehnfachen Betrag erreicht. Die Zunahme verläuft, soweit beobachtet, linear mit der Feld-

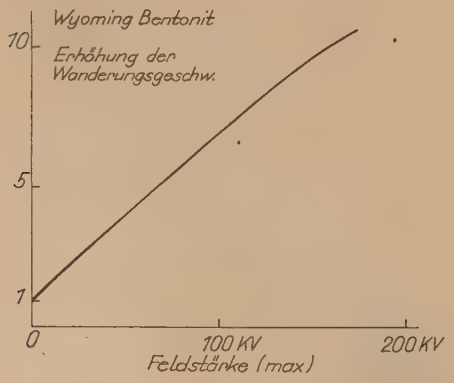


Fig. 3

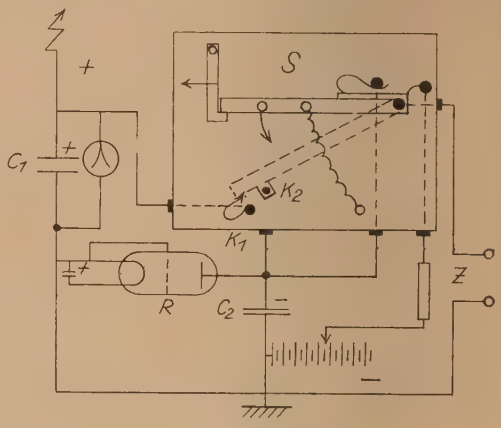


Fig. 4

stärke. Ein Sättigungseffekt wurde noch nicht gefunden.

Was die Fehlergrenze der Versuche anbelangt, so ist diese naturgemäß noch verhältnismäßig hoch. Fehler können außer Ablesefehlern noch entstehen durch thermische Störungen, elektroosmotische Einflüsse, Ausrichtungen der Teilchen und Abweichungen vom Stokes'schen Gesetz bei höheren Wanderungsgeschwindigkeiten.

Zur Vermeidung thermischer Störungen wurden die Sole mit Leitfähigkeitswasser hergestellt, da dann die in der Zelle umgesetzte Energie klein bleibt. Weiter zeigte es sich, daß die Teilchen im gesamten Raum zwischen den Elektroden gleiche Verschiebungen aufwiesen; infolgedessen dürften die elektroosmotischen Flüssigkeitsstörungen keine sehr große Rolle spielen. Teilchenausrichtung scheint die Versuche ebenfalls nur in geringem Maße zu beeinträchtigen. — Etwa gleiche Effekte wurden bei verschiedenen Teilchen und Teilchenformen und auch bei As_2S_3-Solen gefunden. — Auch die Abweichungen vom Stokes'schen Gesetz liegen, wenn überhaupt, weit unter dem Betrage des gefundenen Effektes.

Es wurden noch folgende Kontrollversuche zur Sicherstellung der gefundenen Ergebnisse ausgeführt. Zwei gleichgroße aber entgegengesetzte Kondensatorentladungen werden unmittelbar nacheinander (etwa 10^{-4} sec Abstand) durch die Zelle hindurchgeschickt: in einem Fall die hochgespannte Entladung bei kleiner Kondensatorkapazität, im zweiten Fall eine niedrig gespannte bei großem Kondensator. Die hierbei getroffene Anordnung zeigt die Fig. 4. Mit Hilfe eines am Schalter S angebrachten Kontaktes wird in der Ruhestellung der Kondensator C_2 über einen Widerstand von der Batterie aufgeladen. Bei Schalterschluß wird zunächst die Zelle über K_1 mit dem Hochspannungskondensator C_1 und unmittelbar darauf mit dem Niederspannungskondensator verbunden. Die als Gleichrichter wirkende Röhre R verhindert, daß nach Beendigung des Schaltvorganges Strom von dem Hochspannungserzeuger durch die Zelle fließen kann.

Mit dieser Anordnung wird eine Ortsveränderung der Teilchen beobachtet, die hier dem Hochspannungseffekt allein entspricht. Dies zeigt ebenfalls, daß die Hochspannungs-Wanderungsgeschwindigkeit sehr viel größer sein muß als die bei Niederspannung.

Bei diesen Ergebnissen dürfte es sich um ähnliche Effekte handeln wie bei der Zunahme der Leitfähigkeit von Lösungen starker Elektrolyte, dem nach seinen Entdecker benannten Wien-Effekt. In den Elektrolytlösungen nimmt bei hohen Feldstärken die Leitfähigkeit zu, weil die die Ionenbewegung hemmende Ionenwolke keine Zeit mehr zu ihrer Ausbildung hat. Die Effekte sind allerdings nur klein (bis etwa 10 Proz.). Sie steigen an mit der Wertigkeit der Ionen und der Konzentration, da durch beide Faktoren der Einfluß der Ionenwolke auf das Zentralion zunimmt.

Bei den kolloiden Partikeln ist wegen der viel größeren Ladung die Ionenwolke in noch viel stärkerem Maße wirksam. Hier sind demgemäß die entsprechenden, schon mehrfach beobachteten Effekte (Hochfrequenzeffekt und Leitfähigkeitseffekt) in weit stärkerem Maße ausgebildet. Doch ist zu beachten, daß bei beiden sich stets die auf die vorhandenen Elektrolyte und die kolloiden Bestandteile zurückgehenden Wirkungen überlagern, so daß stets die Mittelwerte zwischen beiden zur Beobachtung gelangen.

In unserm Falle findet man dagegen den Einzeleffekt der kolloiden Teilchen, der weit besser geeignet ist, Aufschluß über die Natur und die Struktur der Doppelschicht zu geben. Ein Mizell hat in elektrischer Hinsicht die Struktur nach der Fig. 5 mit der Helmholtz'schen, der Smoluchowski'schen und der diffusen Doppelschicht. Bei Untersuchung mit sehr hoher Feldstärke scheint, soweit man das hier schließen kann, die Ausbildung der diffusen Doppelschicht zu verschwinden. Aber auch die Smoluchowskische Doppelschicht und eventuell ein Teil der in der Helmholtz'schen Doppelschicht befindlichen Gegenionen können möglicherweise in Fortfall kommen und so die Erhöhung der Beweglichkeit verursachen.

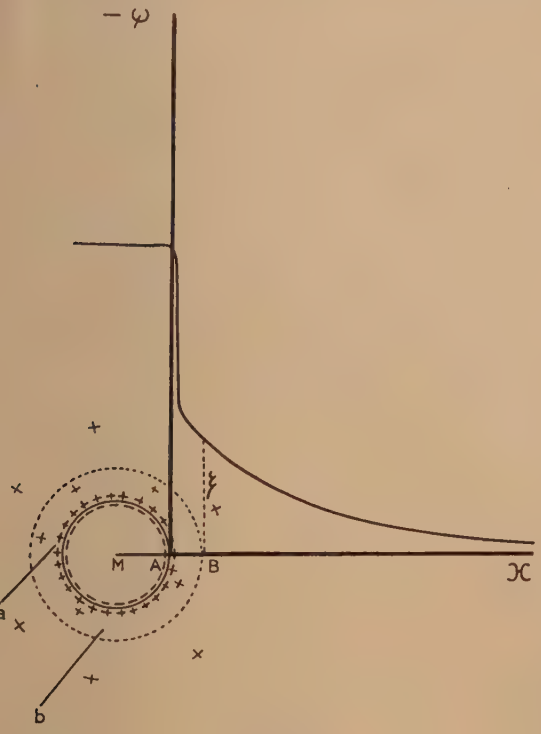


Fig. 5

Im Einklang zu diesen Gedankengängen steht auch die Tatsache, daß die Teilchenladung bei verschiedenen Solen um Größenordnungen verschieden herauskommt, wenn man sie aus der Teilchenbeweglichkeit und durch Neutralisation der Teilchenladung bestimmt. Bei solchen Untersuchungen zeigt sich, daß oft 99,9 Proz. der Teilchenladung [Rutgers[1]) und Pauli-Valkó[2])] durch Gegenionen (in der Helmholtz'schen und Smoluchowski'schen Doppelschicht) gebunden wird. So erscheint es ohne weiteres verständlich, daß hier Effekte in der gefundenen Größenordnung auftreten können.

Es mögen diese Darlegungen genügen, um zu zeigen, daß es sich bei diesem Effekt um eine aussichtsreiche und ausbaufähige Methode zur Bestimmung der Beschaffenheit und Struktur der Doppelschicht handelt.

Weitere Untersuchungen, insbesondere der Aufbau einer genaueren und besseren Versuchsanordnung sind in Vorbereitung.

Zusammenfassung.

Bei Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit von Mizellen von Wyoming-Bentonitsol durch Bestimmung der Wegstrecke, die die Teilchen unter dem Einfluß einer hochgespannten Kondensatorentladung zurücklegen, wurde gefunden, daß die spezifische Wanderungsgeschwindigkeit mit der Feldstärke in sehr starkem Ausmaß anwächst.

Diskussionsbemerkungen:

Lange (Erlangen): Haben Sie bei der Deutung Ihrer Befunde nachgewiesen, daß in der kurzen Zeit der Kondensatorentladung das Kolloidion praktisch schon immer die stationäre Beweglichkeit erreicht hat? Das große Kolloidion könnte sich in dieser Zeit nicht noch in dem grundsätzlich auftretenden „Anlaufzustande" befinden? Ferner haben Sie bei der Deutung auch berücksichtigt, daß bei Kolloidionen Oberflächenleitfähigkeit in der Doppelschicht auftreten kann? Ein Vergleich mit dem Wien-Effekt bei Ionen könnte dadurch merklich beeinflußt werden.

Schmid (Stuttgart): Die Oberflächenleitfähigkeit, von der Herr Lange eben sprach, tritt bei gewöhnlichen, niedergespannten Strömen auf. Es ist möglich, daß bei hoher Feldstärke die Doppelschicht zum Teil zerstört wird; dadurch kann aber die Oberflächenleitfähigkeit höchstens ab- und nicht zunehmen. Ich glaube daher, daß der Vortragende die von ihm gefundene Erhöhung der Leitfähigkeit richtig deutet, wenn er sie in Analogie zum Feldstärkeeffekt bei starken Elektrolyten setzt und als Wien-Effekt bezeichnet. Abgesehen davon würde man wohl überhaupt zweckmäßig jeden Feldstärkeeffekt in Lösungen als Wien-Effekt bezeichnen, gleichgültig, ob er bei einer späteren Deutung auf eine Änderung der gewöhnlichen oder der Oberflächenleitfähigkeit zurückgeführt wird, da ja auch Wien seinen Feldstärkeeffekt vor der Deutung durch die Theorie der starken Elektrolyte experimentell aufgefunden hat.

Hermans (Breda) fragt, wie der Effekt gemessen wurde und wie Vortr. dabei die Brown'sche Bewegung berücksichtigt hat.

[1]) A. I. Rutgers, Chem. Weekbl. **35**, 67 (1938).

[2]) Wo. Pauli und E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Berlin 1929), S. 275.

Hoffmann (Leipzig): Zur Bemerkung Lange: Eine Berücksichtigung des Anlaufzustandes ist nicht erfolgt. Eine Deutung des gefundenen Effektes kann nicht durch die Annahme von „Anlaufzuständen" erfolgen; sondern er würde dadurch sogar noch größer erscheinen. Im übrigen ist dieser Einfluß im kolloiden Gebiet nur gering.

Zur Bemerkung Hermans: Unter dem Einfluß der an die Zelle angelegten Kondensatorentladung beobachtet man im Ultramikroskop plötzliche Ortsveränderungen der Teilchen, bei deren Messung die Brown'sche Bewegung nur in geringem Maße störend wirkt.

Über eine Methode zur Koagulationsbestimmung.

Von H. A. Wannow (Leipzig). (Eingegangen am 2. Oktober 1933.)

(Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.)

Von Smoluchowski definiert die Koagulation als Vereinigung von kinetisch zusammenhanglosen Teilchen zu kinetisch einheitlichen Aggregaten. Die Teilchenvergrößerung kann entweder kontinuierlich erfolgen, wie es z. B. bei der Sammelkristallisation der Fall ist, oder diskontinuierlich. Bei der diskontinuierlichen Abnahme des Dispersitätsgrades vereinigen sich die Teilchen unmittelbar zu Sekundärteilchen und weiterhin zu Aggregaten. Unter Koagulation im engeren Sinne versteht man die diskontinuierliche Abnahme des Dispersitätsgrades.

Wie verfolgt und mißt man die Koagulation? Grundsätzlich unterscheidet man zwischen der direkten und der indirekten Methode der Koagulationsbestimmung. Bei der direkten Methode wird der Koagulationsverlauf ultramikroskopisch durch direkte Auszählung der Teilchen ermittelt. Die Ausführung einer solchen Bestimmung kann z. B. nach der Methode der Koagulationsunterbrechung durch Schutzkolloide nach Zsigmondy erfolgen. Alle anderen Methoden werden als indirekt bezeichnet, denn sie stützen sich auf Sekundäreffekte, welche durch die Aggregation der Teilchen hervorgerufen werden, z. B. Flockenbildung, Farbumschlag, Trübung, Änderung der Viskosität und Oberflächenspannung.

Die Messungen erfolgen entweder mit dem Ziel der kinetischen Erfassung des Koagulationsverlaufs oder mit dem Ziel, ein Maß für das Flockungsvermögen des Koagulators zu erhalten. Da die Koagulation ein zeitlicher Vorgang ist, so gibt es keine absoluten Flockungswerte. Außer der Zeit muß ein gut charakterisierter Zustand des Sols festgelegt werden.

Obwohl eine große Anzahl Messungen von vielen Forschern vorliegen, besteht doch ein Mangel an exakten und gut miteinander vergleichbaren Koagulationswerten. Es wurde daher eine Methode ausgearbeitet, mit der es möglich ist, exakte und gut definierte Flockungswerte zu erhalten. Die direkte Methode — die ultramikroskopische Auszählung der Teilchen — scheidet als allgemein anwendbare Methode wegen der Langwierigkeit der Messungen aus. Weitaus die meisten Koagulationen sind mit einer Änderung der Lichtdurchlässigkeit oder Trübung verknüpft. Methoden, welche auf der Lichtabsorption oder der Lichtbeugung beruhen, werden universal verwendbar sein. Es wurde daher eine solche Methode gewählt.

Die Lichtabsorptionsmessungen wurden mit einer Apparatur ausgeführt, bei der die Lichtintensitäten als Ströme gemessen wurden. Als

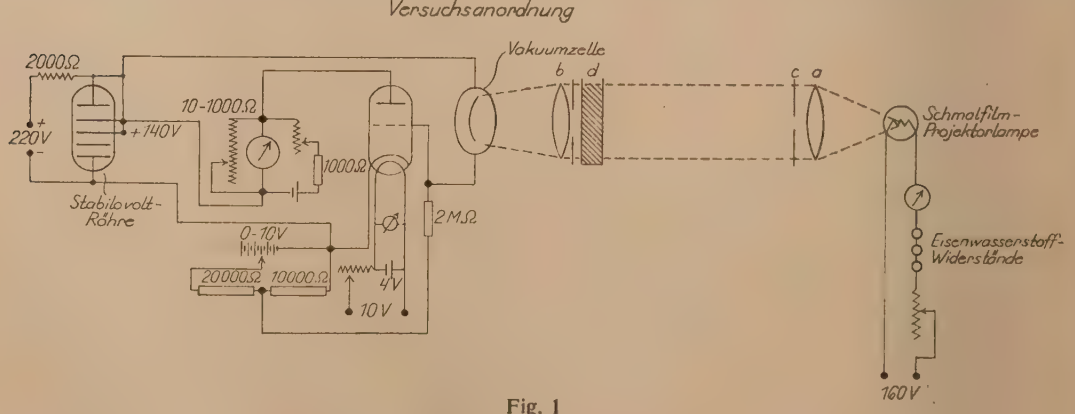


Fig. 1

Photozelle diente eine ultrarotempfindliche Vakuumzelle der Firma Pressler, Leipzig, mit einer cäsiumhaltigen Schicht, die sich besonders geeignet für die Untersuchung konzentrierter Sole erwies. Das Empfindlichkeitsmaximum dieser Photozelle liegt bei 850 mμ und die spektrale Empfindlichkeit erstreckt sich bis 1200 mμ. Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung.

Bis auf einige Abänderungen ist die Apparatur im wesentlichen die gleiche wie die vom Verfasser in Kolloid-Z. **80**, 294 (1937) beschriebene. Eine ausführliche Beschreibung folgt demnächst in dieser Zeitschrift.

Fig. 2 zeigt die Änderung der Lichtdurchlässigkeit mit der Zeit bei der Koagulation eines Arsentrisulfidsols durch KCl verschiedener Konzentration. Auf der Ordinate ist die relative Durchlässigkeit aufgetragen, d. h. die Durchlässigkeit des Sols ohne Elektrolytzusatz ist = 1 gesetzt worden. Als Abszisse ist die Koagulationsdauer aufgetragen. Die Kurven gleichen

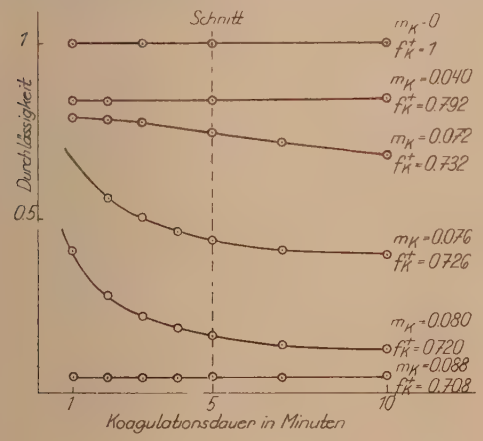


Fig. 2

denen anderer Forscher. Aus den Kurven direkt ist es nicht ohne weiteres möglich, eine exakte Maßzahl des Koagulationsvermögens zu entnehmen. Legen wir jedoch durch die Kurvenschaar eine Gerade parallel zur Ordinate, z. B. beim Abszissenpunkt 5 Minuten und tragen die Durchlässigkeitswerte der Schnittpunkte gegen den Aktivitätskoeffizienten des Kations auf, so erhalten wir die in Fig. 3 dargestellte Kurve. In allen untersuchten Fällen haben die Durchlässigkeit-f_k-Kurven eine *S*-förmige Gestalt. Weiterhin ist auffällig, daß die Durchlässigkeit in einem engen Bereich — dem Koagulationsgebiet — steil abfällt. Wir erhalten also bei der Koagulation ganz charakteristische Kurven. Diese Konstanz in der Form der photoelektrisch gemessenen Kurven ermöglicht die Wahl eines eindeutigen Koagulationspunktes, nämlich des Wendepunkts. Der Wendepunkt ist dadurch ausgezeichnet, daß hier die Änderung der Durchlässigkeit mit der Konzentration am größten ist.

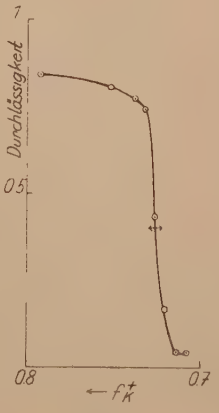


Fig. 3

Fig. 4 zeigt uns diese *S*-Kurven bei einem As_2S_3-Sol, welches etwa 0,07 g As_2S_3 im Liter enthält, für drei verschiedene flockende Elektrolyte: Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und Lanthanchlorid. Auffällig ist an diesen Kurven, daß die Endäste verschiedene Durchlässigkeitswerte aufweisen. Die durch Lanthanchlorid erzeugte Trübung ist nicht so groß wie die durch Magnesiumchlorid und diese wiederum nicht so groß wie die durch Kaliumchlorid. Die maximale Trübung oder gleichbedeutend die minimale Durchlässigkeit ist eine Funktion der Wertigkeit des flockenden Ions[1]).

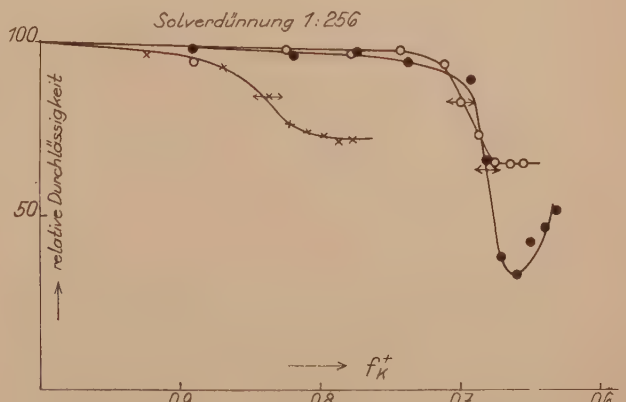


Fig. 4

Schneidet man die Kurvenschar bei der gleichen Durchlässigkeit, was bekanntlich die übliche Methode der Koagulationsbestimmung durch Trübungsmessung ist, so bekommt man bei einem Durchlässigkeitswert von z. B. 65 zu folgendem Resultat: Lanthanchlorid flockt anscheinend überhaupt nicht, da seine Minimaldurchlässigkeit oberhalb 65 liegt. Das Sol mit Magnesiumchlorid

[1]) H. A. Wannow und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **80**, 294 (1937); K. Hoffmann und H. A. Wannow, Kolloid-Z. **83**, 258 (1938).

würde gerade seinen Endwert der Durchlässigkeit erreicht haben, und beim Kaliumchlorid würde die gewählte Trübungsstärke in der Nähe des Wendepunkts liegen. Man sieht, wie schwierig es ist, auf Grund der bisher üblichen nephelometrischen Methoden definierte Koagulationswerte zu erhalten. Die Durchlässigkeitskurve zeigt jedoch bei jedem Elektrolyten einen Wendepunkt, der einen wesentlich besser definierten Koagulationswert darstellt als z. B. ein festgesetzter Wert der Durchlässigkeit.

Fig. 5 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen Lichtdurchlässigkeit und Teilchenzahl bei der Koagulation eines As_2S_3-Soles durch KCl. Als Ordinate ist sowohl die relative Lichtdurchlässigkeit als auch die relative Teilchenzahl aufgetragen. Als Abszisse der Aktivitätskoeffizient des Kations. Wir sehen, daß die Lichtdurchlässigkeits- und die Teilchenzahlkurve symbat verlaufen.

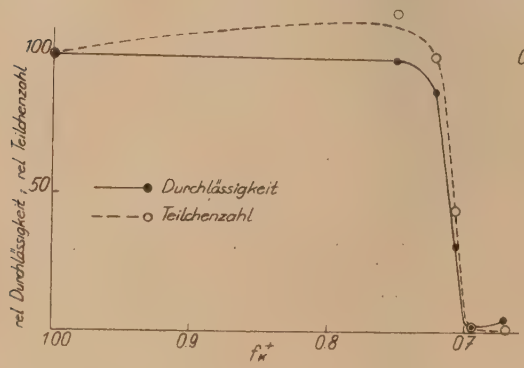


Fig. 5

Im folgenden werden einige Anwendungsmöglichkeiten der neuen Methode beschrieben. Über weitere vorliegende Meßergebnisse wird demnächst in dieser Zeitschrift berichtet werden.

In Fig. 6 ist die Kationenspreizung der Chloride einwertiger Kationen an einem As_2S_3-Sol dargestellt. Bemerkenswert ist der gleichartige Verlauf sämtlicher *S*-Kurven. Tabelle I gibt die Koagulationswerte, welche aus den Wendepunkten der *S*-Kurven graphisch ermittelt wurden.

Tabelle I. As_2S_3-Sol (4,7 g/Liter).

	r	p_H	f_K	m_K
LiCl . .	0,78	7,1	0,756	0,05793
NaCl . .	0,98	7,1	0,765	0,05292
KCl . .	1,33	7,1	0,774	0,04858
RbCl . .	1,49	7,2	0,787	0,04241
CsCl . .	1,65	7,0	0,820	0,02913
NH_4Cl .	1,43	6,3	0,796	0,03852
HCl . .	—	< 1	0,806	0,03451

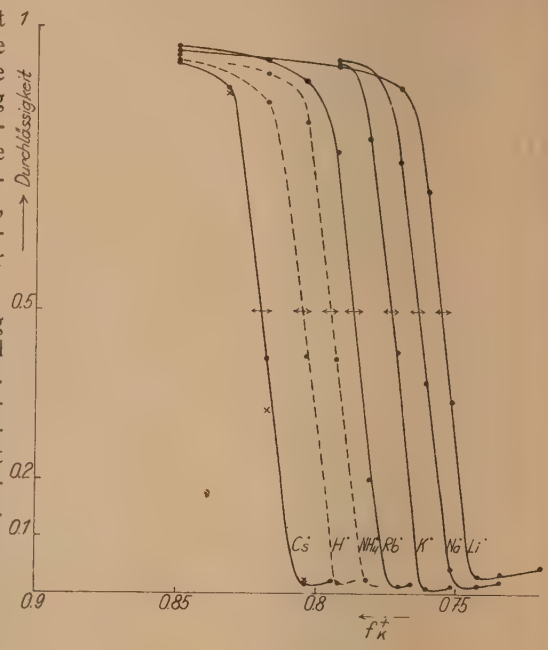


Fig. 6

Fig. 7 zeigt als ein weiteres Beispiel die Doppelflockung eines Mastixsols durch Thoriumchlorid. Als Ordinate ist die Durchlässigkeit und als Abszisse der Logarithmus der Elektrolytkonzentration aufgetragen. Wir sehen, daß bei sehr kleinen Elektrolytkonzentrationen keine Durchlässigkeitsänderung eintritt. Wir befinden uns im Stabilitätsgebiet des negativ geladenen Sols. Bei steigender Konzentration an Thorium-

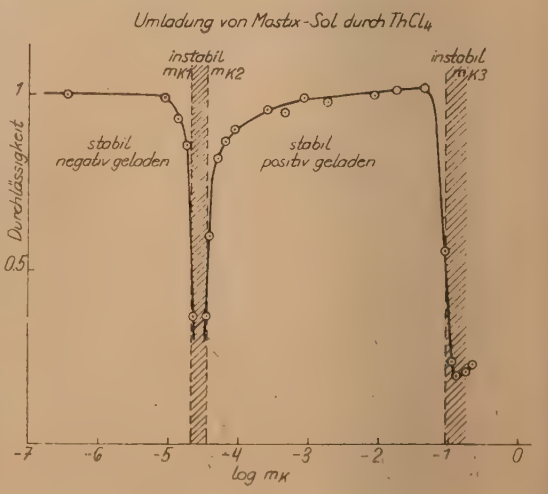


Fig. 7

chlorid tritt Trübungszunahme und schließlich sogar makroskopische Flockenbildung ein. Bei weiterer Konzentrationserhöhung durchschreiten wir das Instabilitätsgebiet. Es tritt Aufhellung des Sols ein, und schließlich ist das positive Stabilitätsgebiet des Mastixsols erreicht. Die Durchlässigkeit erreicht hier den Wert des reinen Sols. Bei noch weiterer Erhöhung der $ThCl_4$-Konzentration tritt Koagulation des positiv geladenen Sols ein.

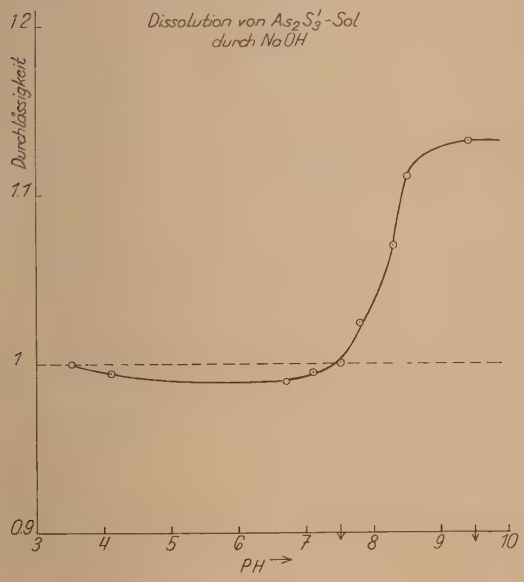


Fig. 8

Das letzte Beispiel zeigt die Anwendung der Durchlässigkeitsmessung auf ein anderes Kolloid-Phänomen. Versetzt man z. B. As_2S_3-Sol mit Natronlauge oder Ammoniak, so findet eine Auflösung der Teilchen statt unter Bildung von molekulardispersem Arsenit und Sulfarsenit. Die Lösung wird schließlich ganz hell. Diese Erscheinung wird als Dissolution bezeichnet. Fig. 8 zeigt die Dissolution von Arsentrisulfidsol durch Natronlauge. Als Ordinate ist die Durchlässigkeit aufgetragen und als Abszisse das p_H des Gemisches, gemessen mit der Glaselektrode. Im p_H-Bereich von 3,5—7,5 findet erwartungsgemäß keine Dissolution statt, sondern im Gegenteil eine schwache Koagulation, daran erkenntlich, daß die Durchlässigkeit des Gemischs kleiner als 1 wird. Dissolution tritt erst oberhalb von $p_H = 7{,}5$ ein und bei $p_H = 9{,}5$ ist das Sol vollständig zersetzt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode und eine Apparatur beschrieben, um mit Hilfe einer ultrarotempfindlichen Vakuumphotozelle gut definierte Koagulationswerte zu erhalten.

Es wurden einige Anwendungsmöglichkeiten gezeigt, wie Kationenspreizung an As_2S_3-Sol, Umladung von Mastixsol und Dissolution von As_2S_3-Sol.

Diskussionsbemerkungen:

Samec (Laibach): Frage, wie die große Konstanz der Lichtquelle erreicht wurde.

Wannow (Leipzig): Die Konstanz der Lichtquelle wurde durch Akkumulatorenbatterie und vorgeschaltete Eisenwasserstoffwiderstände erreicht.

Untersuchungen über die Quellung und Löslichkeit hochmolekularer Stoffe.

Von W. L. H. Moll (Dortmund). (Eingegangen am 11. Oktober 1938)

Erhält ein Chemiker die Aufgabe, für einen hochmolekularen Stoff, einen Kunststoff, ein geeignetes Lösungs- oder Quellungsmittel zu suchen, so muß er eine ganze Reihe Lösungsmittel durchprüfen. Auch dann wird er nur zufällig das für den vorliegenden Fall am besten geeignete finden, das z. B. eine Lösung mit der geringsten Viskosität ergibt. Der erfahrene Chemiker wird nun nicht zu beliebigen Lösungsmitteln greifen, er wird von vornherein vermuten, daß gewisse Lösungsmittel geeignet sind, andere nicht. Er geht dabei von Erfahrungen aus, die in der alten Regel zusammengefaßt werden: similia similibus solvuntur. Diese Regel gibt zuweilen brauchbare Hinweise, häufig versagt sie aber auch. Der Begriff „chemische Ähnlichkeit" ist ungenügend definiert.

Eine Reihe Autoren versuchten nun, Beziehungen der Löslichkeit zu physikalischen Daten der Lösungsmittel zu finden, z. B. zum Siedepunkt, zur Oberflächenspannung, Kompressibilität, Dielektrizitätskonstanten u. a. Die Wechselwirkung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff ist nun sicher auf elektrische Kräfte zurückzuführen. Für den Fall der Lösung hochmolekularer Stoffe in organischen Lösungs-

mitteln wird man vermuten, daß dielektrische Größen wie Molekularpolarisation, Dipolmoment und andere eine Rolle spielen.

In der Tat konnten Wo. Ostwald und H. Ortloff[1]) zeigen, daß Beziehungen bestehen zwischen der Funktion μ^2/ε^2) der Lösungsmittel und ihrer lösenden Wirkung auf Azetylzellulose. In einzelnen Fällen ergaben sich Widersprüche. Es schien jedoch lohnend, die Untersuchungen zu wiederholen und auf andere Stoffe auszudehnen.

Die vorliegende Untersuchung über die Quellung und Löslichkeit hochmolekularer Stoffe erstreckt sich auf das Verhalten von 17 hochmolekularen Stoffen in 64 organischen Lösungsmitteln, also auf über 1000 Systeme. Untersucht wurden Zelluloseester und -äther, Polymerisationsprodukte wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polymethakrylsäuremethylester, ferner Kautschuk, Bakelite und andere hochmolekulare Stoffe, ferner einige niedermolekulare Verbindungen wie Tetrabutylammoniumjodid, Brucin, Merkurichlorid. Die Lösungsmittel wurden nach den Gesichtspunkten ausgewählt, daß möglichst alle Verbindungstypen gleichmäßig vertreten waren: Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Äther, Halogen- und Stickstoffverbindungen. Ferner wurden Lösungsmittel mit herausfallenden physikalischen Eigenschaften, z. B. hoher oder niedriger Dichte, Brechungsexponent, Oberflächenspannung usw. ausgewählt. Auf diese Weise war die Gewähr gegeben, daß dieselben Ergebnisse erzielt worden wären, auch wenn man die Versuche mit noch mehr Lösungsmitteln durchgeführt hätte.

Da geringe Verunreinigungen die Lösefähigkeit der Lösungsmittel beeinflussen können, z. B. ein geringer Wassergehalt, wurde von sämtlichen Lösungsmitteln die Dichte, Dielektrizitätskonstante, Oberflächenspannung, Brechungsindex, z. T. auch das Dipolmoment bestimmt.

Die Versuche mußten wegen ihrer großen Zahl ganz einfach durchgeführt werden: 0,1 g hochmolekulare Substanz wurde mit 1,0 ccm Lösungsmittel in Glasröhrchen eingeschmolzen. Der Zustand dieser über 1000 Systeme nach einem Tag, einer Woche, einem Monat, einem Jahr wurde halbquantitativ bestimmt und notiert.

Das Ergebnis der Untersuchung ist kurz so zu formulieren: Die Oberflächenspannung und die Funktion μ^2/ε eines Lösungsmittels ist entscheidend, ob ein hochmolekularer Stoff gelöst wird, ob er quillt oder ob er sich überhaupt nicht verändert.

Anschaulich werden diese Sätze an Hand graphischer Darstellungen. In der Fig. 1 sind die aliphatischen Lösungsmittel als Funktion ihrer Oberflächenspannung (Ordinate) und der Funktion μ^2/ε (Abszisse) eingetragen. Es ergibt sich ein regelloses System von Punkten. Jedem Punkt entspricht ein bestimmtes Lösungsmittel. Die einfachen Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff haben z. B. ein Dipolmoment: Null. Folglich hat auch ihre Funktion μ^2/ε den Wert: Null. Ein ähnliches Bild geben die zyklischen Lösungsmittel (Fig. 2). Gesetzmäßigkeiten treten nur dann auf, wenn man die aliphatischen Lösungsmittel von den zyklischen getrennt betrachtet, wie sich nach vielen vergeblichen Versuchen einer Ordnung der Ergebnisse herausstellte. Der Grund hierfür ist die bemerkenswerte Tatsache, daß die Oberfächenspannung der zyklischen Verbindungen im Durchschnitt wesentlich höher ist als diejenige der aliphatischen.

Die folgenden Figuren geben graphische Darstellungen der Versuchsergebnisse. Fig. 3: Dinitrozellulose in aliphatischen Lösungsmitteln. Jedem Punkt entspricht wieder ein bestimmtes Lösungsmittel. Durch die Art der Darstellung der Punkte soll der jeweilige Zustand des Systems: Lösungsmittel—hochmolekularer Stoff kenntlich gemacht werden. Eine schwarze Kreisfläche ● bedeutet Lösung, eine Kreislinie ○ teilweise Lösung. Die wenig oder gar nicht veränderten Systeme sind mit einem kleinen Punkt gekennzeichnet. Die Indizes an den Punkten bedeuten weitere, halbquantitative Kennzeichen für den Zustand der Systeme (siehe Hauptveröffentlichung).

Man erkennt deutlich, daß Lösung in einem geschlossenen Gebiet stattfindet, an dieses schließt sich ein Gebiet der teilweisen Lösung an, dieses wird umgeben von einem Gebiet, in dem meistens keine oder nur eine geringe Veränderung stattfindet. — Die Zahlen an den schwarzen Kreisflächen sind halbquantitative Maße für die Viskositäten. In einem Kerngebiet weisen die Lösungen eine minimale Viskosität auf (Fließzeiten von 80″—125″), in einer anschließenden Zone sind die Viskositäten höher. In einem größeren Abstand vom Kerngebiet findet nur teilweise Lösung statt, diese Zone geht schließlich in ein Gebiet über, in dem nur eine geringe oder keine Einwirkung stattfindet. Diese Regelmäßigkeit wird durchbrochen durch zwei Systeme, in denen Lösung eintritt, obwohl

[1]) Wo. Ostwald und H. Ortloff, Kolloid-Z. **59**, 25 (1932).

[2]) μ = Dipolmoment, ε = Dielektrizitätskonste.

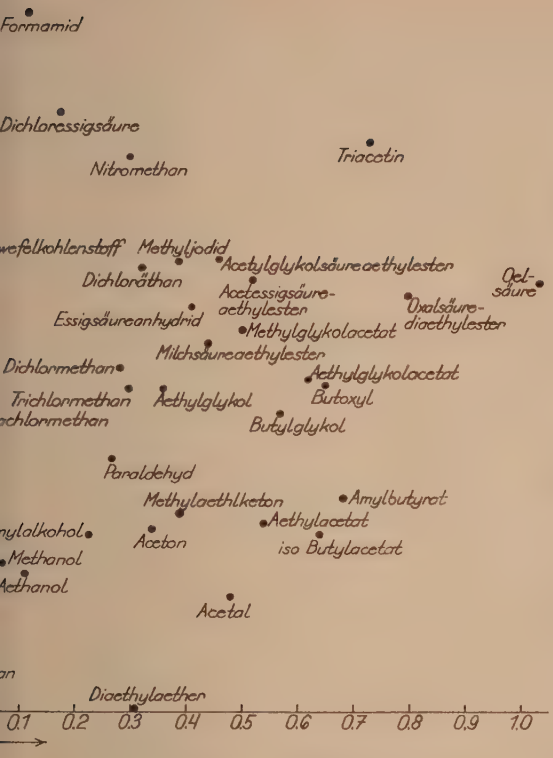


Fig. 1. Aliphatische Lösungsmittel.

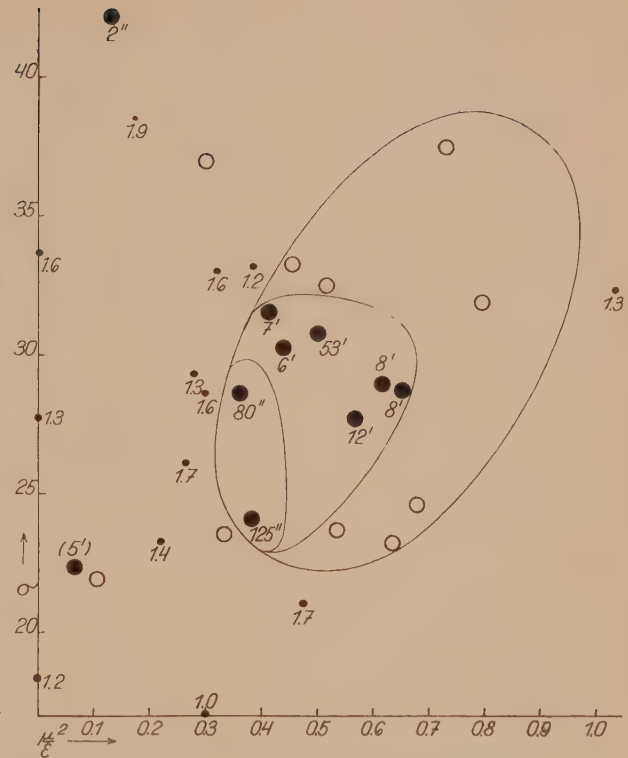


Fig. 3. Dinitrozellulose in aliphatischen Lösungsmitteln.

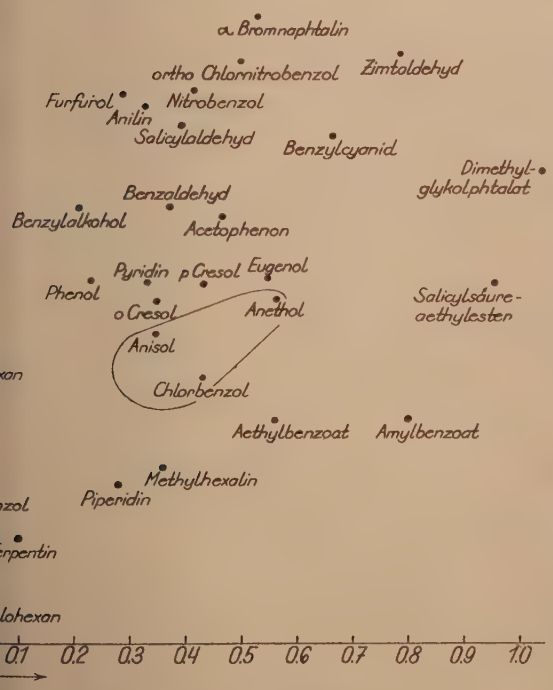


Fig. 2. Zyklische Lösungsmittel.

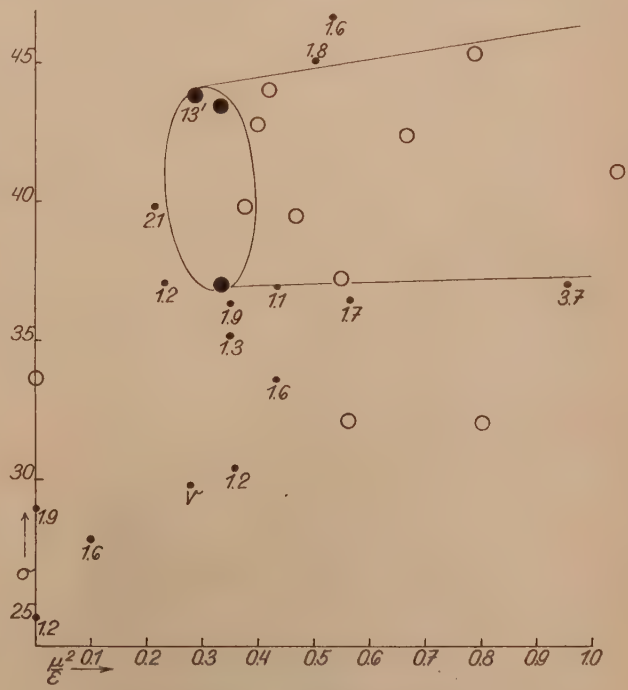


Fig. 4. Dinitrozellulose in zyklischen Lösungsmitteln.

sie im inaktiven Gebiet liegen: Dinitrozellulose in Formamid (wahrscheinlich chemische Reaktion und Dinitrozellulose in Methanol (trübe Lösung).

Im allgemeinen ergibt sich jedoch folgendes Bild: ein zentrales Gebiet, in dem Lösung stattfindet, wird umgeben von einer Zone teilweiser Lösung, diese geht allmählich über in ein inaktives Gebiet. Die Ausnahmen von dieser Regel sind meist auf chemische Veränderungen des Systems zurückzuführen. — Die nächste Fig. 4 zeigt das Verhalten von Dinitrozellulose in zyklischen Lösungsmitteln. Das Lösungsgebiet liegt bei größeren Ordinaten. Ähnliche Figuren findet man bei der Untersuchung der Trinitrozellulose (Fig. 5), der Azetylzellulosen (Fig. 6, 7), des Zellobioseoktaazetats (Fig. 8) und anderer Celluloseverbindungen.

Einen anderen Charakter hat dagegen das Lösungsbild von Polystrol (Fig. 9). Wir sehen wieder ein geschlossenes Lösungsgebiet, umgeben von einer weniger aktiven Zone. Innerhalb des Lösungsgebietes befindet sich jedoch eine inaktive Zone. Diese tritt nun immer dann auf, wenn der hochmolekulare Stoff einen Benzolkern enthält, also z. B. beim Polystrol, Benzylzellulose, Bakelite, außerdem bei Stoffen mit einer olefinischen Bindung.

Ein abweichendes Bild erhält man bei der Darstellung der Quellungs- und Lösungserscheinungen von Kautschuk (Fig. 10, 11). In aliphatischen Lösungsmitteln erkennt man zwei Gebiete starker Quellung und teilweiser Lösung. Diese werden getrennt durch einen breiten Streifen, in dem keine oder nur eine geringe Quellung eintritt. Besonders einfach liegen die Verhältnisse für die Quellung in zyklischen Lösungsmitteln: unterhalb etwa 35 dyn starke Quellung, darüber keine.

Ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen offenbar auch die Stoffe, die den Übergang bilden zu den niedermolekularen Verbindungen wie Tetrabutylammoniumjodid (Fig. 12) und Merkurichlorid (Fig. 13). In letzterem Fall hat man wieder den Eindruck, daß die Oberflächenspannung bestimmend ist.

Die kleine Auswahl der graphischen Darstellungen weist auf einen Zusammenhang hin zwischen der Lösefähigkeit der Lösungsmittel und ihrer Oberflächenspannung bzw. der Funktion μ^2/ε. Diese wurde empirisch gefunden, der Versuch, die große Zahl der Versuchsergebnisse durch andere, insbesondere dielektrische Funktionen besser darzustellen, hatte keinen Erfolg. Die Funktion hat auch tatsächlich eine physikalische Bedeutung, sie stellt die Spiegelbildkraft dar. Eine Theorie der Löslichkeit müßte außer den Dipolkräften natürlich auch die Induktions- und Dispersionskräfte berücksichtigen. Das Ziel vorliegender Untersuchung war aber nur, ein größeres Beobachtungsmaterial zu gewinnen und es dann irgendwie zu ordnen.

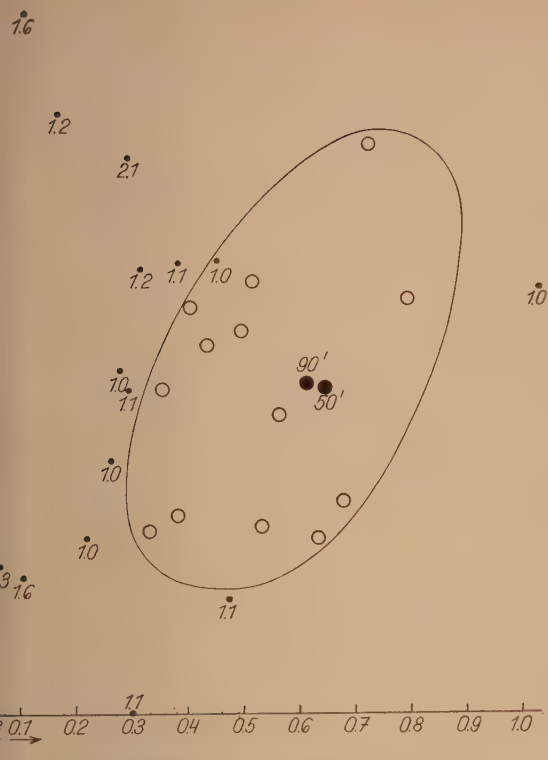
Wie kann man nun die oben gefundenen Regeln praktisch auswerten? Eine allgemeine Vorhersage, wie sich ein beliebiger hochmolekularer Stoff gegen ein Lösungsmittel verhalten wird, kann nicht gegeben werden. Es erscheint aber möglich, die Suche nach einem geeigneten Lösungsmittel abzukürzen. Kennt man z. B. das Verhalten eines Stoffes in einer Anzahl Lösungsmitteln (deren Ordinaten einen größeren Abstand voneinander haben), so kann man mit großer Wahrscheinlichkeit voraussagen, wie sich der Stoff in weiteren Lösungsmitteln verhalten wird, deren physikalischen Konstanten allerdings bekannt sein müssen.

Auch auf Lösungsmittelgemische kann man dieses Verfahren anwenden. Man muß nur an Stelle des Dipolmomentes das „Massenmoment" einführen, eine Rechengröße, die von Wo. Ostwald[3]) eingeführt wurde und sich aus der Differenz der Molekularpolarisationen und der Molekularrefraktionen ergibt.

Ungeklärt blieb die Frage, in welcher Weise die physikalischen Konstanten der hochmolekularen Stoffe, wie ihr Dipolmoment, ihre Dielektrizitätskonstante, hier eingehen. Eindeutige Beziehungen konnten bisher nicht gefunden werden. Bestimmte Atombindungen wie Hydroxylgruppen, Doppelbindungen verändern das Lösungsbild charakteristisch. Auch durch Analogieschlüsse kann man daher die Suche nach einem geeigneten Lösungs- und Quellungsmittel abkürzen.

Die aufgefundenen Regeln ermöglichen also eine qualitative Vorhersage, wie sich ein bestimmtes System verhalten wird, ob ein Lösungsmittel einen Stoff entweder löst oder quillt oder gar nicht beeinflußt. Darüber hinaus sind unter den oben angegebenen Voraussetzungen auch halbquantitative Aussagen über den Quellungsgrad und Lösungszustand möglich. Von den über tausend Systemen wurden eine Anzahl auch quantitativ untersucht. Über diese Messungen wird in der Hauptveröffentlichung berichtet werden. Hier soll an einem Beispiel gezeigt werden, daß man auch die Viskosität einer Lösung in einem unbekannten Lösungsmittel vorhersagen kann, wenn diese in einigen bekannten gemessen wurde. Fig. 14 zeigt noch einmal das

[3]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **45**, 59 (1928).



5. Trinitrozellulose in aliphatischen Lösungsmitteln.

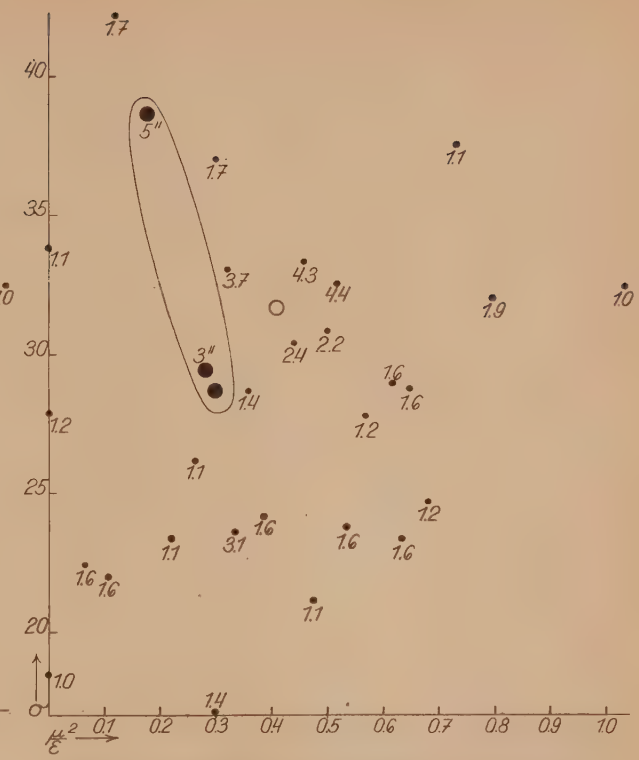
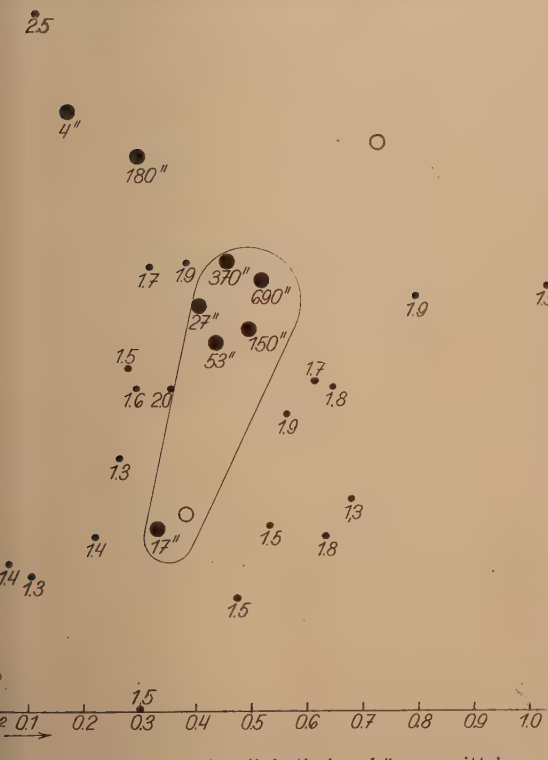


Fig. 7. Triazetylzellulose in aliphatischen Lösungsmitteln.



. 6. Diazetylzellulose in aliphatischen Lösungsmitteln.

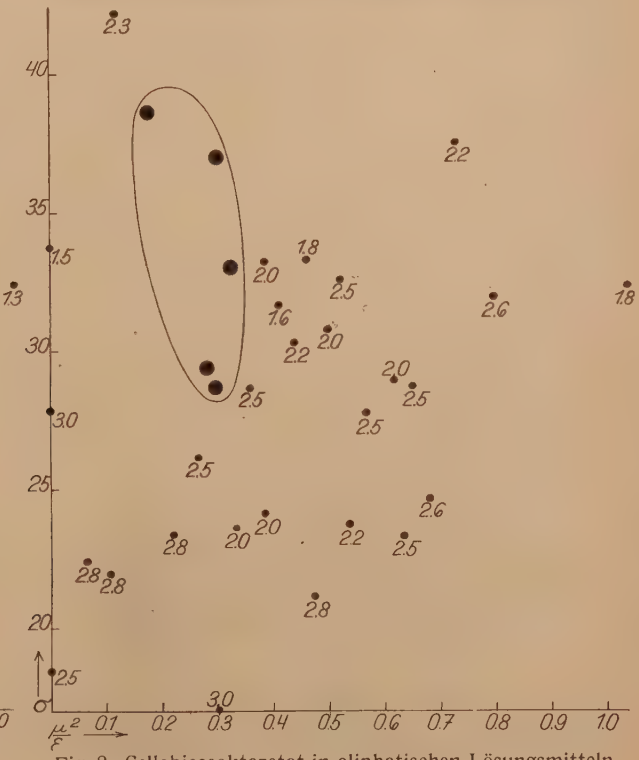


Fig. 8. Cellobioseoktazetat in aliphatischen Lösungsmitteln.

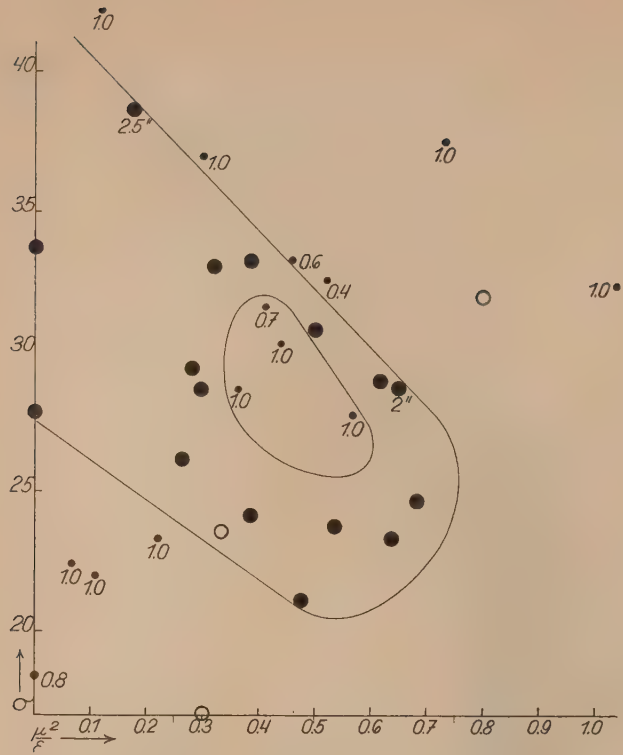


Fig. 9. Polystyrol in aliphatischen Lösungsmitteln.

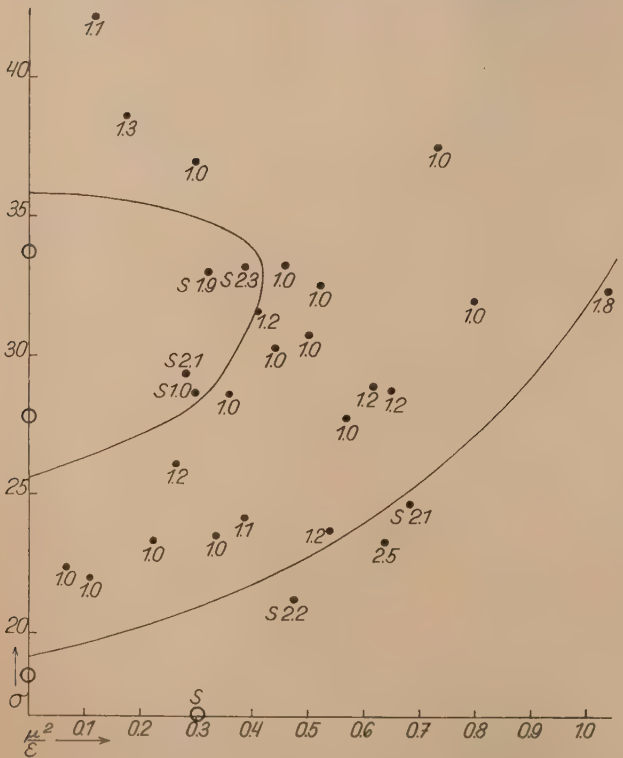


Fig. 10. Kautschuk in aliphatischen Lösungsmitteln.

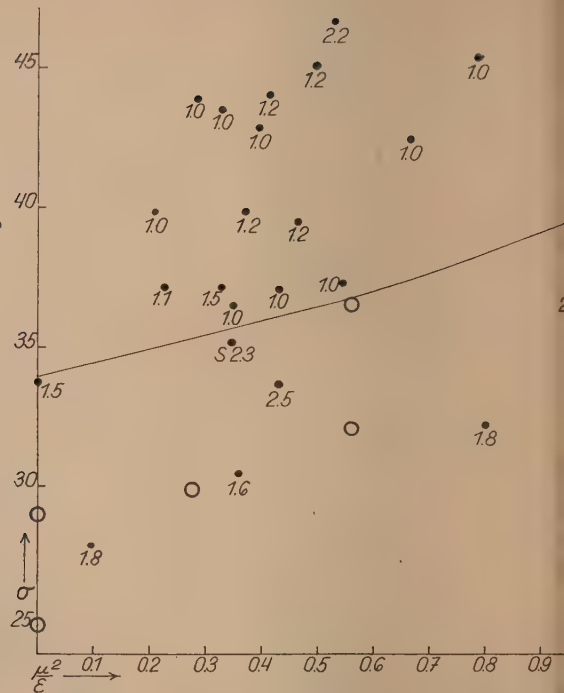


Fig. 11. Kautschuk in zyklischen Lösungsmitteln

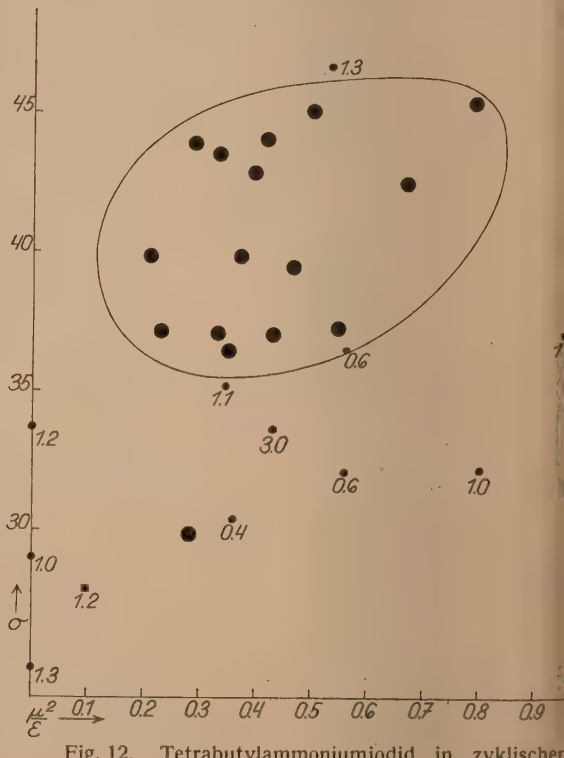


Fig. 12. Tetrabutylammoniumjodid in zyklischen Lösungsmitteln.

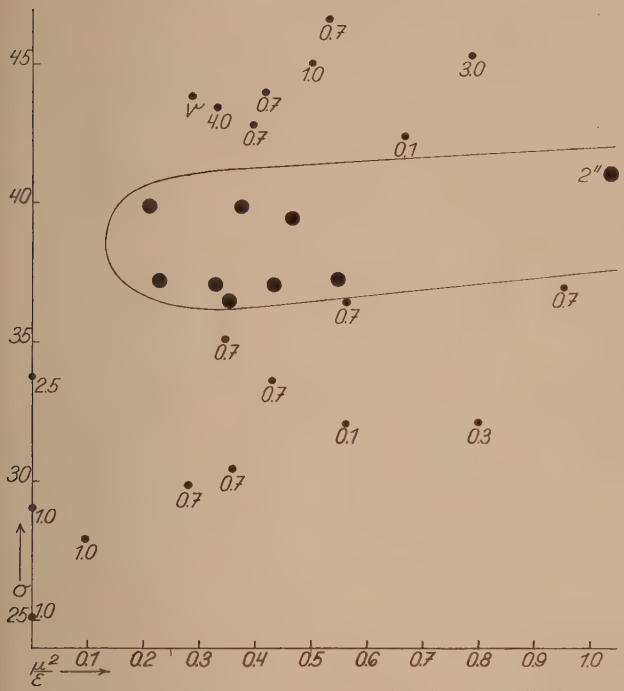


Fig. 13. Merkurichlorid in zyklischen Lösungsmitteln.

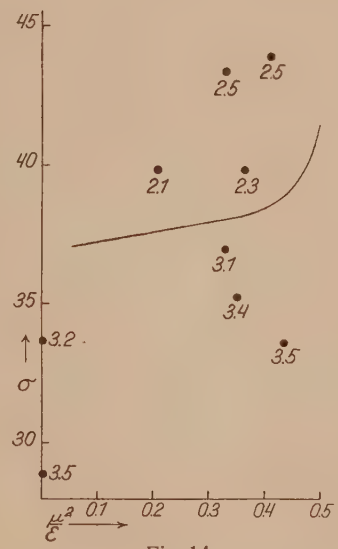


Fig. 14. Polystyrol in zyklischen Lösungsmitteln.

System Polystrol in zyklischen Lösungsmitteln. Die Zahl an den Punkten bedeuten hier die relativen Viskositäten von Lösungen, die 2 g Polystyrol in 100 ccm Lösungsmittel enthalten. Man erkennt ein zentrales Gebiet mit einer Viskosität von 2,1 bis 2,3, in den Randgebieten wächst die Viskosität konzentrisch an.

Die vorliegende Arbeit ist ein Auszug aus einer größeren Untersuchung, die am Ende dieses Jahres in den Kolloid-Beiheften veröffentlicht werden soll. Sie wurde ermöglicht durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der auch an dieser Stelle bestens gedankt sei, ebenso Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald für freundlichen Rat und Hilfe.

Zusammenfassung:

Das Verhalten von 17 hochmolekularen Stoffen in 64 organischen Lösungsmitteln wird untersucht. Eine Ordnung des großen Beobachtungsmaterials gelingt, wenn man den Zustand der Systeme (z. B. Lösung oder Quellung) als Funktion der Oberflächenspannung und der dielektrischen Funktion μ^2/ε der Lösungsmittel darstellt.

Diskussionsbemerkungen:

Lange (Erlangen): Zur Deutung von Lösungskräften ist am geeignetsten die betr. Anhaftenergie A. Sie tritt auf, wenn im Lösungsmittel erst — nach Aufwand der Lückenbildungsenergie Lü — die entsprechende Lücke zur Aufnahme des gelösten Teilchens geschaffen ist und dies dann eintritt. Die Solvationsenergie ist die algebraische Summe beider. Aus einer Untersuchung solcher Anhaftenergien und aus anderem geht hervor, daß bei neutralen gelösten Teilchen der größere Teil dieser „Anhaftenergien" durch die unpolaren, van der Waals'schen Kräfte (im Sinne der London'schen Dispersionskräfte) bedingt ist. Die durch Dipolkräfte bedingten Anteile der Anhaftenergien bilden nur einen Bruchteil der erstgenannten Anziehungskräfte. (Siehe hierzu u. a. Z. phys. Chem. A **182**, 1, 1938.)

Holzapfel (Berlin): Auf Grund unserer Versuche mit Hochpolymeren in verschiedenen Lösungsmitteln neigen wir auch zu der Ansicht, daß den van der Waals'schen Kräften bei der Löslichkeit, wie sie Herr Lange annimmt, eine entscheidende Bedeutung zukommt.

Untersuchungen über die Stabilität von Organosolen.

Von H. Erbring und K. Wenstöp (Gullaug, Norwegen; z. Zt. Leipzig).

(Aus der Kolloid-Abteilung des Phys.-chem. Instituts der Universität Leipzig).

(Eingegangen am 5. Oktober 1938)

1. Die Frage nach dem Lösungszustand insonderheit organischer Kolloide steht heute im Mittelpunkt lebhaftester Forschung. Hier sind es vor allem zwei Wege, die eingeschlagen werden, Näheres über die Beziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff zu erfahren. Einmal kann man ausgehen von den Einzelkomponenten und die Erscheinungen der Quellung, Solvatisierung und Löslichkeit einer genaueren Analyse unterziehen, Zusammenhänge zwischen bestimmten chemischen oder physikalischen Größen aufsuchen und schließlich entsprechende Aussagen machen über den Zustand des Teilchens in Lösung. Das andere Mal kann man die umgekehrte Richtung wählen, d. h. die Destabilisierungsvorgänge des Organosols in den Mittelpunkt der Untersuchungen stellen, gelösten Stoff und Lösungsmittel also wieder voneinander trennen. Auch dieser letztere Weg ist durchaus berechtigt, da bekanntlich mit dem Studium des Lösungseffektes an sich die Fragen nach Wirkung und Güte des Lösungsmittels keineswegs restlos beantwortet sind, ja in den meisten Fällen vielmehr erst beginnen, wie z. B. im Hinblick auf die Stabilität der zu untersuchenden Sole etwa gegenüber Zusätzen, Temperaturänderungen oder sonstigen auf das Sol einwirkenden Faktoren.

Eine schon mehrfach untersuchte Beziehung ist die Einwirkung von Alkoholen auf Organosole. So konnte u. a. von dem einen der Verfasser vor einiger Zeit gezeigt werden[1]), daß die fällende Wirkung von homologen Alkoholen auf Sole wie Kautschuk, Polystyrol oder Azetylzellulose abhängig ist von Kettenlänge bzw. Molekulargewicht der verwandten Alkohole oder von mit diesem verknüpften Größen. Die von den Molekulardimensionen der Alkohole abhängige Wirkung konnte des weiteren quantitativ erfaßt werden durch Heranziehung der dielektrischen Molekularpolarisation der Alkohole.

Bei Untersuchung der Stabilitätsgrenze der Sole gegenüber Zusätzen, wie z. B. Alkoholen verfährt man nun in der Regel so, daß die Konzentrationsschwelle festgelegt wird, bei der Ausfällung des Kolloids stattfindet. Die unterhalb dieser Grenze liegenden Systeme, die ebenfalls bereits Fällungsmittel enthalten und damit in ihrem Lösungszustand maßgebliche Änderungen erfahren haben müssen, interessierten in diesem Zusammenhang zunächst weniger. Bei Betrachtung zweier Soltypen, wie etwa einerseits Kautschuk oder Polystyrol und anderseits Azetylzellulose, die sowohl in ihrem chemisch-konstitutiven als auch physikalisch-dielektrischen Bau sich voneinander bekanntlich unterscheiden, ist man jedoch zu der Annahme berechtigt, daß letzten Endes nicht allein nur die äußerste Stabilitätsgrenze, d. h. also die erforderliche Fällungskonzentration des Alkohols, für die Solbeurteilung charakteristisch ist, sondern daß vielmehr erst eine Heranziehung des Gesamtverlaufs der Zustandsänderung des Sols während des Versetzens mit Alkohol imstande ist, auf nähere Feinheiten in dem Verhalten verschiedener Sole — wie etwa der genannten — aufmerksam zu machen.

In gleicher Weise wie die viskosimetrische Methode sind nun zur Analyse dieses gesamten Stabilitätsbereichs u. E. optische Messungen am Platze, wie z. B. eine Untersuchung des Trübungsverlaufs der Sole bei Anwesenheit zunehmender Alkoholmengen, da gerade diese letztere Methode bereits geringfügige Änderungen des Zustandes der gelösten Teilchen aufzuzeigen gestattet. Nicht die Fällungskonzentration allein, sondern die Trübungs-Fällmittelkonzentrationskurve wird daher Unterschiede in dem verschiedenartigen Verhalten der zum Vergleich herangezogenen Organosole erkennen lassen.

2. Es wurden aus diesem Grunde nephelometrische Titrationskurven mit Alkoholen als Fällmittel an verschiedenen Solen aufgenommen. Die Messungen wurden im Zeiss'schen Stufenphotometer ausgeführt. Als Systeme wurden zunächst die bereits früher untersuchten Azetylzellulose, Polystyrol und Kautschuk in verschiedenen Lösungsmitteln gewählt. Vergleichshelligkeit und Spektralbereich (L II, grün) waren bei allen Messungen konstant. Zu den Versuchen wurden besonders angefertigte, optisch einwandfreie Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen benutzt, deren Eigentrübung bei beliebiger Stellung des Gläschens im Photometer konstant war. Als Ausgangsvolum diente stets 25 ccm. Die Meßtemperatur betrug 20°. Die als relative Trübungen angegebenen Werte sind auf $\pm$ 1 Proz. genau angegeben.

[1]) H. Erbring und K. Sakurada, Kolloid-Z. 73, 191 (1935).

Tabelle I.
1,0 g Polystyrol gelöst in 25 ccm Benzol, Chloroform, Styrol.

Benzol		Chloroform		Styrol	
ccm Alkohol	Proz. relat. Trübg.	ccm Alkohol	Proz. relat. Trübg.	ccm Alkohol	Proz. relat. Trübg.
Methylalkohol					
2,00	3,0	0,50	1,3	0,88	0,6
3,05	6,0	3,10	5,0	2,90	3,2
4,10	10,0	4,77	12,5	4,81	10,0
4,90	16,5	5,43	17,2	5,92	21,9
6,10	29,5	6,40	33,8	6,60	36,7
6,80	54,0	6,93	48,5	7,40	72,3
7,10	79,0	7,28	70,0	7,68	92,0
7,20	97,5	7,40	86,6	7,90	108,5
Äthylalkohol					
2,53	1,8	1,68	1,2	2,16	0,9
3,20	1,9	2,75	3,2	4,22	4,0
4,18	2,9	4,04	5,5	6,18	8,1
5,35	9,3	6,86	13,5	8,48	24,5
6,97	18,3	9,27	26,0	9,80	51,0
8,23	35,6	10,21	38,5	10,20	69,0
9,16	71,6	11,20	66,0	10,45	85,0
9,34	88,1	11,40	79,5	10,52	92,0
n-Propylalkohol					
4,71	4,2	6,38	3,5	3,79	2,9
7,20	9,0	9,50	9,0	6,58	5,2
8,05	11,8	11,60	13,8	9,13	11,9
9,63	21,0	12,38	17,0	10,00	15,5
10,69	37,3	14,02	27,5	13,31	54,2
11,20	49,0	15,40	53,2	13,57	62,3
11,80	70,0	14,93	74,4	13,90	81,6
		16,07	85,6	14,15	99,0
iso-Propylalkohol					
2,23	2,5				
5,70	6,7				
8,65	12,5				
10,72	31,0				
11,54	49,5				
11,98	70,0				
12,28	87,0				
Butylalkohol					
2,52	0,7	5,50	0,2	5,15	1,5
5,65	4,0	9,00	6,0	7,37	4,8
7.20	6,2	11,82	10,8	8,92	8,8
8,48	10,3	13,38	15,1	10,00	13,5
10,00	17,7	15,74	29,8	11,00	20,7
11,13	24,7	16,40	35,3	12,10	30,7
13,07	64,2	17,22	45,8	13,63	63,7
13,56	93,2	17,82	68,8	14,52	124,7
Amylalkohol					
2,76	2,9	2,14	0,5	2,33	0,3
4,97	4,1	4,00	2,0	4,77	2,6
7,15	8,7	7,08	4,0	6,82	5,0
10,00	14,4	10,00	7,5	10,00	11,0
10,81	19,4	13,44	12,0	12,63	19,8
12,17	25,2	16,34	21,4	13,83	31,3
13,77	45,2	17,94	35,0	15,79	63,3
14,85	93,5	19,95	73,0	16,32	91,8
Hexylalkohol					
2,35	2,1	2,70	0,8	5,68	2,0
8,02	8,2	5,38	2,0	8,60	5,8
12,20	22,3	7,85	3,0	10,95	11,3
14,10	43,8	14,05	10,1	12,95	19,0
14,90	66,3	15,50	14,6	14,47	31,0
15,19	77,8	16,85	22,1	15,35	47,5
15,40	96,3	19,58	46,9	15,90	64,5
		20,40	84,8	16,60	90,0
n-Heptylalkohol					
3,85	4,0	3,45	1,5	2,85	0,7
6,90	6,7	5,10	2,5	6,25	4,2
10,00	17,0	6,70	4,0	8,00	6,2
11,40	26,0	11,05	10,0	9,95	11,7
12,10	34,0	15,30	19,0	13,40	36,2
12,90	51,0	18,95	56,5	14,45	66,2
13,50	74,5	19,30	69,0	14,70	79,7
13,60	84,0	19,60	91,0	14,75	81,7
Octylalkohol					
3,85	2,0	6,90	0,8		
6,22	4,1	11,70	4,5		
9,00	8,4	14,90	6,8		
11,78	16,2	16,40	8,0		
13,91	23,3	17,40	13,8		
15,10	31,4	20,60	20,3		
16,08	75,6	22,85	32,8		
16,52	104,8	24,10	62,2		

In den Figuren sind alle Werte auf 0 Proz. Anfangstrübung bezogen, mit Ausnahme von Azetylzellulose, wo als Anfangswert 71,5 gewählt ist. Etwaige Trübungsänderungen der reinen Flüssigkeitsgemische liegen außerhalb der Meßgenauigkeit, sind also vernachlässigbar.

Tab. I bringt zunächst die Ergebnisse an Polystyrollösungen. Es sind jeweils die zugesetzten Alkoholmengen und die den Lösungen entsprechenden Trübungsintensitäten eingetragen.

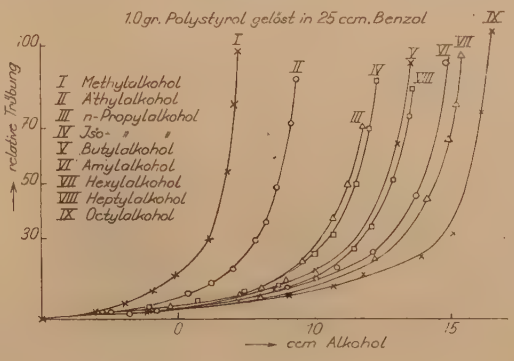


Fig. 1

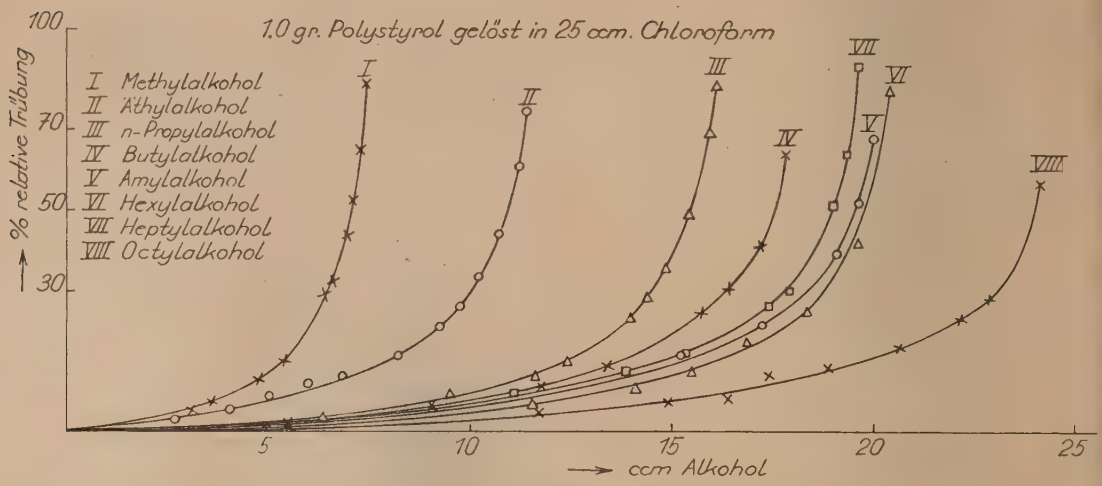


Fig. 2

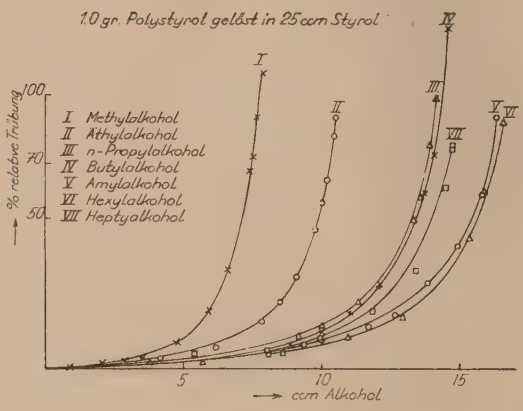


Fig. 3

Übersichtlicher als voranstehende Zahlenreihen gestalten sich die Ergebnisse bei graphischer Darstellung, die in den Fig. 1 bis 3 gegeben wird. Man erkennt aus allen drei Diagrammen den systematischen Verlauf der Alkoholreihen. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die zur Fällung notwendige Alkoholmenge zu. Heraus fällt lediglich bei allen drei Solen der Heptylalkohol, der vermutlich geringe Verunreinigungen niedermolekularer Alkohole enthielt, und somit einen geringeren als theoretisch zu erwartenden, Fällung herbeiführenden Volumzusatz aufweist.

Die Diagramme zeigen weiterhin noch folgendes Charakteristikum für die betreffenden Sole. Schon vom ersten Alkoholzusatz an weisen die Kurven einen Anstieg der Trübungswerte auf. Der Grad des Anstiegs variiert sehr bald systematisch mit dem Molekulargewicht des zugesetzten Alkohols. Würde man also nur die Fällungskonzentrationen makroskopisch bestimmt haben, d. h. die Endwerte oder den innerhalb weniger Zehntelkubikzentimeter erfolgenden Steilanstieg der Kurven, wie man im allgemeinen zu tun pflegt, so würde man über den vorangegangenen Verlauf der Änderung des Solzustandes keinerlei Aussage machen können. Nun werden aber gerade aus diesem, dem eigentlichen Fällungswert vorangehenden Stabilitätsbereich besonders aufschlußreiche Beziehungen über die Wirkung der zugesetzten Alkohole auf die betrachteten Sole erhalten, so daß eine Heranziehung derartiger nephelometrischer Titrationskurven sich in den vorliegenden Fällen als besonders vorteilhaft erweist. Auch bei anderen Systemen, wie z. B. Seifenlösungen, sind solche Kurven vor kurzem mit Erfolg zur Aufklärung bestimmter Lösungsänderungen benutzt worden[2]).

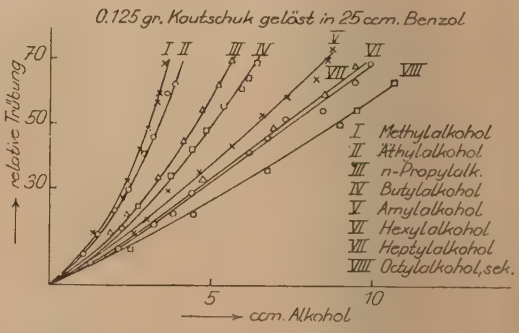


Fig. 4

[2]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **84**, 290 (1938).

Tab. II und Fig. 4 enthalten die an Kautschuksolen gewonnenen Ergebnisse. Auch an diesem Beispiel erhält man eine gleiche fächerförmige und systematische Entfaltung der einzelnen Alkoholkurven. Allerdings wird bei den höher molekularen Gliedern innerhalb der zugesetzten Mengen kein Steilanstieg der Trübungswerte mehr erreicht.

Tabelle II.

0,125 g Kautschuk (Crêpe) gelöst in 25 ccm Benzol.

Methylalkohol		Äthylalkohol		n-Propylalkohol		Butylalkohol	
ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung	ccm Alkohol	ccm Alkohol	ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung	ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung
1,30	16,0	0,55	3,5	0,80	4,5	0,40	2,5
2,25	27,0	1,05	9,0	1,90	16,0	1,25	7,0
2,50	32,0	1,50	15,5	2,40	21,5	2,70	24,5
2,80	42,0	1,98	23,0	3,35	33,0	4,37	42,0
3,00	48,5	2,45	29,5	4,10	44,5	4,82	48,0
3,30	56,5	2,88	41,0	4,70	54,5	5,92	60,5
3,35	59,0	3,20	46,0	5,20	62,0	6,09	64,0
3,50	68,5	3,85	62,0	5,60	69,5	6,33	69,0

Amylalkohol		Hexylalkohol		n-Heptylalkohol		Oktylalkohol, Sek.	
ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung	ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung	ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung	ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung
1,36	4,5	0,50	2,5	0,58	3,0	1,90	11,0
2,59	16,0	1,31	5,0	1,50	10,5	3,80	22,0
2,99	20,0	2,10	11,5	2,88	20,0	5,40	33,5
3,67	29,0	3,20	19,0	3,78	28,0	6,30	39,0
5,62	43,0	6,15	41,0	6,90	49,0	8,95	50,0
6,52	52,5	6,70	45,5	9,30	62,5	9,43	54,5
8,23	64,0	8,42	54,0	9,50	64,0	10,60	63,0
8,68	73,5	9,90	69,0	10,80	72,0		

Die Kurven steigen gleichfalls sämtlich bereits nach den ersten Alkoholzusätzen an, und zwar schneller als bei den voranstehend betrachteten Solen. Wir erkennen auch hier wieder den völlig gleichartigen und gleichmäßigen Gang innerhalb der homologen Alkoholreihe, mit derselben Ausnahme des Heptylalkohols, der ebenfalls bereits bei kleineren Zusätzen als erwartet die stärkere Zunahme der Trübungswerte verursacht.

Ein völlig anderes Bild erhalten wir hingegen bei Azetylzellulose, wie Tab. III und Fig. 5 zeigen. Die Trübungswerte sind hier auf 71,5 Proz. Anfangstrübung bezogen.

Man beobachtet, daß der Kurvenverlauf in keiner Weise den früher betrachteten Fällen entspricht. Der erste auffallende Unterschied ist, daß die homologe Reihe der Alkohole sich umkehrt, d. h. daß wir von dem am höchsten molekularen Alkohol die geringste Menge zuzusetzen brauchen, um Fällung zu bewirken. Durchaus gleichmäßig schließen sich die anderen Glieder an. Der Heptylalkohol fällt bei diesem System an seine ihm zugeordnete Stelle, bildet also keinerlei Ausnahme mehr, was verständlich ist, da die in ihm enthaltenen niedermolekularen Verunreinigungen nicht mehr die starken fällungsaktiven Wirkungen wie bei den zuvor besprochenen Solen besitzen.

Ein zweiter wesentlicher Unterschied liegt in dem andersartigen Kurvenverlauf des der Fällung vorangehenden Stabilitätsbereichs. Die Trübungswerte nehmen hier ab nach den ersten Alkoholzusätzen und steigen erst, wie man sieht, innerhalb weniger Zehntelkubikzentimeter kurz vor dem eigentlichen Fällungswert fast senkrecht an. Dieses für das betrachtete Sol eigentümliche Verhalten würde nicht erkannt worden sein, wenn nur dieser letzte Steilanstieg bestimmt worden wäre, ein weiterer Beweis für die Zweckmäßigkeit, vollständige Trübungskurven aufzunehmen.

Während somit beim Polystyrol und Kautschuk bereits die ersten Alkoholmengen eine Änderung des Solzustandes im Sinne verminderter Stabilität bedingen, die hervorgerufen sein kann durch verschiedenartige Faktoren, wie Adsorption der zugesetzten Dipole und damit parallel verlaufend Dehydratation, Assoziation, Schwarmbildung od. dgl., bewirken bei der Azetylzellulose die gleichen Zusätze eine Änderung

Tabelle III.

0,25 g Azetylzellulose gelöst in 25 ccm Azeton.

Methylalkohol		Äthylalkohol		n-Propylalkohol		Butylalkohol	
ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung	ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung	ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung	ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung
0,00	71,5	0,00	71,5	0,00	71,5	0,00	71,5
2,80	67,0	3,60	63,0	3,00	64,5	2,20	65,0
8,00	59,0	8,10	56,5	7,00	57,0	7,40	54,0
12,10	56,0	12,00	51,0	17,70	47,0	9,60	50,0
28,10	50,0	16,20	50,5	20,50	47,0	16,60	44,0
34,00	50,5	26,30	47,0	21,50	52,5	19,70	48,5
39,20	49,0	27,30	50,0	21,70	61,5	19,85	59,0
40,00	53,0	27,80	54,5	21,95	73,5	20,00	63,0
40,15	61,0	28,10	68,0	22,10	94,0	20,10	90,0
41,35	118,0	28,30	164,0	22,30	123,5	20,18	129,0

Amylalkohol		Hexylalkohol		n-Heptylalkohol		Oktylalkohol, Sek.	
ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung	ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung	ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung	ccm Alkohol	Proz. relat. Trübung
0,00	71,5	0,00	71,5	0,00	71,5	0,00	71,5
4,40	57,0	3,70	60,5	1,70	63,0	3,00	60,5
8,20	48,5	6,30	56,5	5,00	54,0	6,10	53,0
12,43	43,0	7,40	54,0	5,80	52,5	7,40	55,0
13,52	42,5	10,80	50,5	8,00	51,5	8,15	56,5
14,51	43,5	12,05	51,0	10,00	52,0	9,30	62,0
14,76	44,5	12,80	53,5	11,05	60,5	9,40	67,0
14,98	49,5	13,00	60,5	11,10	67,0	9,50	73,0
15,20	61,0	13,20	70,5	11,15	84,5	9,60	84,0
15,31	89,0	13,32	106,5	11,20	100,0	9,70	110,0

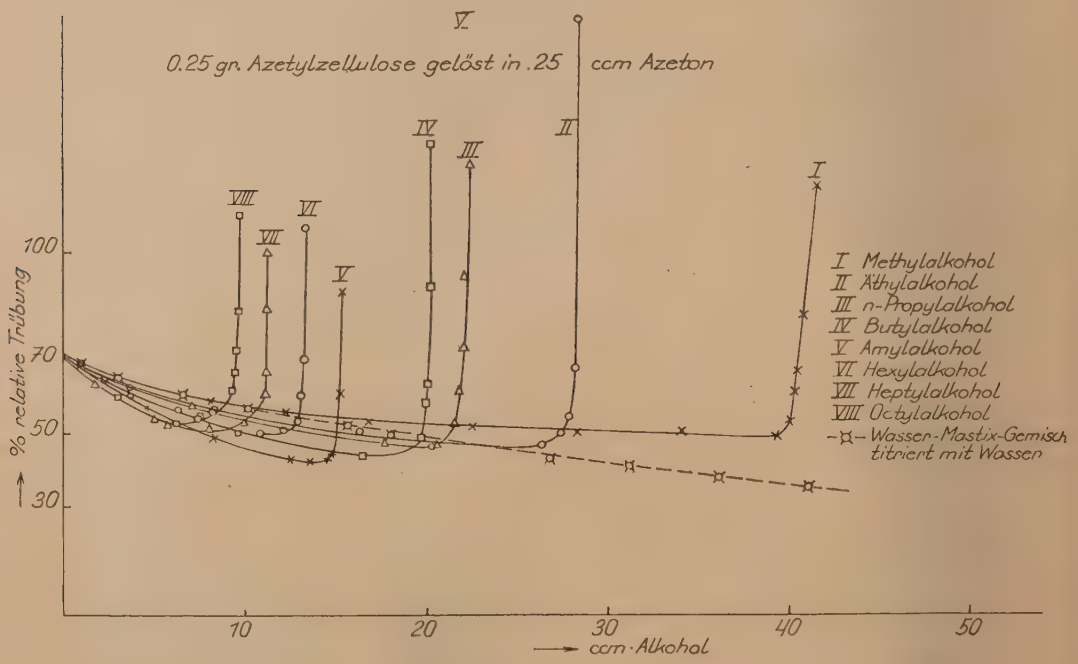


Fig. 5

im Sinne zunehmender Stabilität. Der Abfall der Kurven erweist sich nämlich stärker als nur einem normalen Verdünnungseffekt entsprechen würde, bei dem pro Volumeinheit die gleichen, aber nur weniger Kolloidteilchen enthalten wären. Zum Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme ist in Fig. 5 die Verdünnungskurve eines Wasser-Mastix-Gemisches von der gleichen absoluten Trübung mit eingetragen, die linear und erheblich weniger steil mit fortschreitender Verdünnung abfällt als die verschiedenen Alkoholkurven. Nur beim niedrigsten Glied, dem Methylalkohol, liegt reine Verdünnungswirkung vor, da die Wasser-Mastix-Kurve mit diesem Alkohol in dem ersten Bereich quantitativ zusammenfällt. Alle anderen Alkohole ergeben aber erheblich stärkere und vor allem verschiedenartige Trübungsverminderungen, was nur erklärt werden kann durch einen löslichkeitsverbessernden Effekt dieser Zusätze in geringen Mengen gegenüber Azetylzellulose. Eine solche Wirkung der Alkohole in geringen Konzentrationen ist keineswegs überraschend, sondern im Schrifttum wiederholt beschrieben. Ja, dieser Peptisationseffekt kann sogar soweit führen, daß selbst Nichtlöser durch Zusatz geringer Alkoholmengen zu ausgezeichneten Lösern für Azetylzellulose werden, wie z. B. Azetylentetrachlorid-Alkohol oder Nitrobenzol-Alkohol[3]).

Bei Vergleich der Fällungserscheinungen der betrachteten Soltypen, Polystyrol-Kautschuk und Azetylzellulose, ergeben sich somit quantitative Unterschiede bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Alkoholen, die durch Aufnahme nephelometrischer Titrationskurven gesetzmäßig erfaßt werden können. Während man bei der heteropolar gebauten Azetylzellulose praktisch von einem bestimmten Fällungspunkt sprechen kann, ist dies bei Stoffen vom Typ Kautschuk-Polystyrol nicht der Fall. Hier tritt eine vom Alkoholzusatz abhängige stufenweise Änderung des Lösungszustandes der Teilchen oder ihrer Agglomerate ein. Das beobachtete unmittelbar beginnende Ansteigen der Trübungswerte kann in diesen Fällen nicht allein nur auf eine fortschreitende Ausfällung zunehmend höhermolekularer Polymerisate zurückgeführt werden, da auch, wie geprüft ist, nach mehrfacher fraktionierter Fällung und Wiederauflösung die gleichen, vom ersten Alkoholzusatz an erkennbaren Trübungszunahmen von neuem beobachtet werden.

3. Der überaus scharfe und exakt definierte Anstieg der Trübungsintensität im Augenblick der Fällung bei Azetylzellulose, der in charakteristischer Weise mit steigendem Molekulargewicht der Alkohole variiert, legt es nahe, letztere Größe und Fällungsaktivität des Alkohols miteinander quantitativ zu verknüpfen. Beide Größen stehen in der einfachen Beziehung zueinander

$$f_2 = \frac{f_1 \cdot M_1}{M_2},$$

wobei f_2 die Fällungskonzentration des Alkohols vom Molekulargewicht M_2, f_1 und M_1 die entsprechenden Größen des Bezugsalkohols darstellen. In Tab. IV sind die nach dieser Gleichung berechneten Fällungskonzentrationen den experimentell bestimmten gegenübergestellt.

Tabelle IV.

	Zur Fällung erforderliche Konz. in ccm Alkohol	
	exper.	berechnet
Methylalkohol	40,8	40,8
Äthylalkohol	28,3	28,3
Propylalkohol	22,0	21,7
Butylalkohol	20,1	17,6
Amylalkohol	15,1	14,8
Hexylalkohol	13,1	12,8
Heptylalkohol	11,2	11,2
Octylalkohol	9,8	10,0

Um zu untersuchen, ob obige Beziehung sich von allgemeinerer Gültigkeit erweist, wurde sie an Hand von anderweitigen Werten aus dem Schrifttum geprüft. Tab. V bringt einige solcher Zahlenreihen. Wenn man bedenkt, daß es sich bei den angeführten Konzentrationsangaben um makroskopisch bestimmte Titrationswerte handelt, so ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Werten auch bei diesen Beispielen eine recht gute. Lediglich die höheren Alkohole (Heptyl- und Oktylalkohol) bei Yamaguchi[4]) zeigen eine stärkere Abweichung. Da aber in diesen Fällen nur sehr geringe Flüssigkeitsmengen titriert wurden, von den erwähnten Alkoholen also auch nur entsprechend kleine Mengen benötigt wurden, werden die angegebenen Werte hier weniger Anspruch auf absolute Genauigkeit erheben können.

4. Nachdem durch vorliegende Ergebnisse sichergestellt ist, daß die Fällungskraft homologer Alkohole auf Organosole quantitativ mit dem Molekurlargewicht ersterer verknüpft ist, erhebt sich die Frage, zu ermitteln, welche speziellere Größe, die ihrerseits in Beziehung zum Molekulargewicht stehen muß, für eine solche Molekulargewichtsbeziehung verantwortlich gemacht werden kann. Hierbei liegt es nahe an-

[3]) Wo. Ostwald und H. Ortloff, Kolloid-Z. 59, 30 (1932).

[4]) B. Yamaguchi, loc. cit.

Tabelle V.

	Zur Fällung erforderliche Konz. in ccm Alkohol	
	exper.	berechnet
B. Yamaguchi, Kolloid-Z. **72**, 51 (1935).		
Ausgangsmenge: 2 ccm Azetylzellulosesol (3,79 Proz.)		
Methylalkohol	3,70	3,70
Äthylalkohol	2,60	2,57
Propylalkohol	1,97	1,97
Butylalkohol	1,56	1,60
Hexylalkohol	1,00	1,16
Heptylalkohol	(0,81	1,01)
Octylalkohol	(0,67	0,90)
H. Erbring u. K. Sakurada, Kolloid-Z. **73**, 191 (1935).		
Ausgangsmenge: 5 ccm Azetylzellulosesol (0,1 Proz.)		
Methylalkohol	11,4	10,1
Äthylalkohol	6,5	7,1
Propylalkohol	5,5	5,4
Butylalkohol	4,32	4,4
Hexylalkohol	3,2	3,2
Ausgangsmenge: 5 ccm Azetylzellulosesol (1 Proz.)		
Methylalkohol	10,0	9,3
Äthylalkohol	5,6	6,4
Propylalkohol	5,0	4,9
Butylalkohol	4,0	4,0
Hexylalkohol	2,85	2,9
Ausgangsmenge: 5 ccm Azetylzellulosesol (5 Proz.)		
Methylalkohol	8,7	8,7
Äthylalkohol	5,2	6,0
Propylalkohol	4,7	4,6
Butylalkohol	3,6	3,8
Hexylalkohol	2,6	2,7
Ausgangsmenge: 5 ccm Azetylzellulosesol (10 Proz.)		
Methylalkohol	7,5	7,5
Äthylalkohol	4,5	5,2
Propylalkohol	4,05	4,0
Butylalkohol	3,27	3,24
Hexylalkohol	2,30	2,35

zunehmen, daß in erster Linie das dielektrische Verhalten der Alkoholmoleküle in den Kreis der Betrachtung einzubeziehen ist. Eine solche Frage wurde bereits vor einigen Jahren diskutiert und dabei festgestellt, daß die dielektrische Molarpolarisation der Alkohole symbat mit der Fällungskraft letzterer sich ändert. Mit steigender relativer Fällungskraft (Fällungskraft des Alkohols bezogen auf Methylalkohol = 1) steigt auch der Polarisationswert. Um die Gültigkeit dieser Beziehung an Hand der vorliegenden Ergebnisse nochmals zu überprüfen, sind die hierzu erforderlichen Werte in Tabelle VI und VII zusammengestellt. Als Bezugswert ist der Alkoholverbrauch bei 70 Proz. relativer Trübung angegeben. In den ersten Spalten sind die Alkoholmengen in Kubikzentimeter eingetragen. Es folgen die Alkoholkonzentrationen, umgerechnet auf Molaritäten und schließlich die relativen Fällungskräfte der Alkohole. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte die Werte für die Polarisationen der Alkohole aufgeführt. Wie ersichtlich, besteht bis zu den höchsten Alkoholgliedern Symbasie zwischen beiden zuletzt genannten Größen. Die Werte ordnen sich in guter Näherung auf einer schwach zur Abzisse gekrümmten Kurve, wie Fig. 6 und Fig. 7 für die beiden untersuchten Systeme zeigen. In Fig. 7 sind auch die schon früher ermittelten Fällungswerte für Polystyrol in Äthylazetat und Methyläthylketon mit eingetragen, in welch letzterem Lösungsmittel eine Konstanz des Fällungswertes erhalten wurde. Man erkennt also offensichtlich, wie die Kurven je nach dem Lösungsmittel ein bestimmtes Steigungsmaß aufweisen. Für Benzol und Styrol fallen die Punkte auf einer gemeinsamen Kurve zusammen. Eine weniger starke Steigung zeigt die Chloroformkurve, eine noch schwächere die des Äthylazetats, um endlich bei Methyläthyl-

Tabelle VI. Relative Fällungskraft der Alkohole auf Polystyrol gelöst in Benzol, Chloroform und Styrol. Alkoholverbrauch bei 70 Proz. relativer Trübung.

Alkohol	ccm Alkohol			Konz. der Alkohole in Mol.			Rel. Fällungskr. der Alkohole			$P_{\varepsilon,m} = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{M}{d}$
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	
Methylalkohol	7,0	7,3	7,4	5,40	5,58	5,64	1,00	1,00	1,00	36,8
Äthylalkohol	9,1	11,3	10,2	4,58	5,34	4,98	1,18	1,04	1,13	52,1
n-Propylalkohol	11,8	15,85	13,7	4,31	5,19	4,75	1,25	1,07	1,19	65,1
Iso-Propylalkohol	12,0	14,8	11,5	4,26	4,88	4,14	1,27	1,14	1,36	—
Butylalkohol	13,15	17,8	13,9	3,76	4,53	3,89	1,44	1,23	1,45	76,4
Amylalkohol	14,55	19,9	15,95	3,43	4,13	3,63	1,57	1,35	1,55	90,2
Hexylalkohol	15,05	20,1	16,1	3,02	3,62	3,16	1,79	1,54	1,78	100,7
Heptylalkohol	13,4	19,3	—	3,32	3,06	—	1,63	1,82	—	—
Oktylalkohol, sek.	16,0	24,1	—	2,48	3,12	—	2,18	1,79	—	119,2

A = Benzol; B = Chloroform; C = Styrol.

Tabelle VII. Relative Fällungskraft der Alkohole auf Azetylzellulose in Azeton. Alkoholverbrauch bei 70 Proz. relativer Trübung.

	ccm Alkohol D	Konz. d. Alkohole in Mol. D	Rel. Fällungskr. d. Alkohole D	$P_{\varepsilon,m} = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{M}{d}$
Methylalkohol.	40,4	15,28	1,00	36,8
Äthylalkohol .	28,1	10,02	1,53	52,1
n-Propylalkohol	22,0	6,28	2,43	65,1
Butylalkohol .	20,0	4,83	3,16	76,4
Amylalkohol .	15,2	3,52	4,34	90,2
Hexylalkohol .	13,2	2,78	5,80	100,7
Heptylalkohol .	11,2	2,27	6,73	—
Octylalkohol sek.	9,5	1,75	8,73	119,2

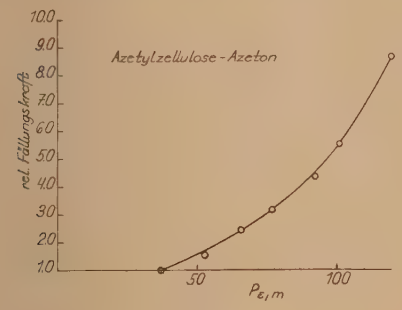


Fig. 6

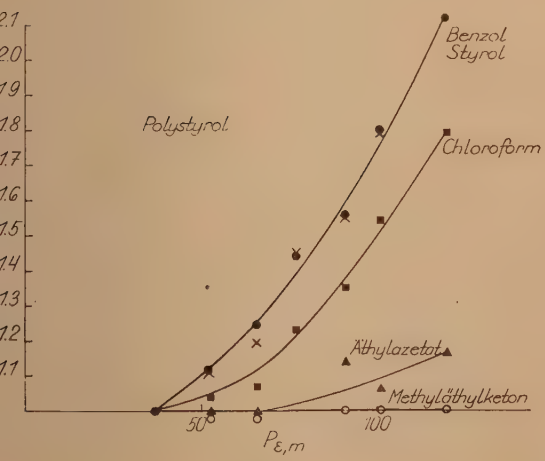


Fig. 7

keton die schon erwähnte Konstanz der Werte zu ergeben. Wie vorauszusehen war, weist die Verschiedenartigkeit der Kurven darauf hin, daß auch die dielektrischen Größen der Lösungsmittelmoleküle bei dem Fällungsvorgang eine maßgebliche Rolle mit spielen. Ausschlaggebend für den jeweiligen Lösungszustand der Teilchen sind ja letzten Endes auch nicht die Eigenschaften der Einzelkomponenten in reinem Zustand, sondern die Verhältnisse in den Lösungsmittelgemischen, die je nach Wahl der betreffenden Komponenten aber verschieden sein können. Obwohl in den Diagrammen die Polarisationswerte der reinen Alkohole eingetragen sind, kann daher die gesetzmäßige Verknüpfung der Fällungsaktivitäten mit diesen als überraschend gut bezeichnet werden.

5. Wenn man sich den Fällungsvorgang als die Folge einer adsorptiven Anlagerung der Alkoholmoleküle an die Kolloidteilchen vorstellt, so kann man als Maß der Anziehung der Alkoholdipole vom Teilchen die schon in früheren Arbeiten des öfteren mit Erfolg benutzte Größe μ^2/ε in Betracht ziehen[5]), die bekanntlich die physikalische Größe der Spiegelbildkraft eines im Kolloidteilchen induzierten Dipols gegenüber einem freien in der Flüssigkeit anwesenden darstellt. In den Fig. 8, 9 und 10 ist die Fällungswirkung der Alkohole in Abhängigkeit von dieser Größe aufgetragen.

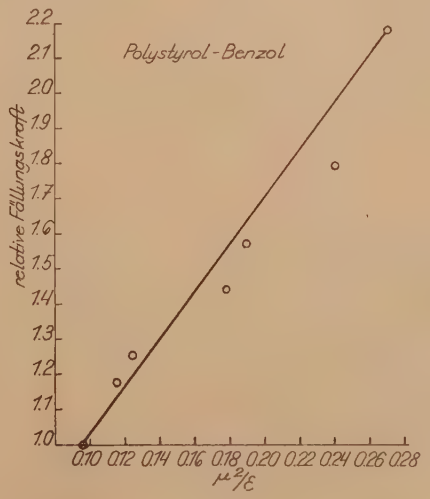


Fig. 8

Es ist nun überaus überraschend, daß man für den Fall Polystyrol-Benzol ebenso wie für Azetylzellulose-Azeton einen annähernd gerad-

[5]) Wo. Ostwald und H. Ortloff, Kolloid-Z. **59**, 25 (1932); Wo. Ostwald, I. Ehlers und H. Erbring, Kolloid-Beih. **38**, 337 (1933); W. L. H. Moll, Kolloid-Z. **76**, 200 (1936); **77**, 85 (1936).

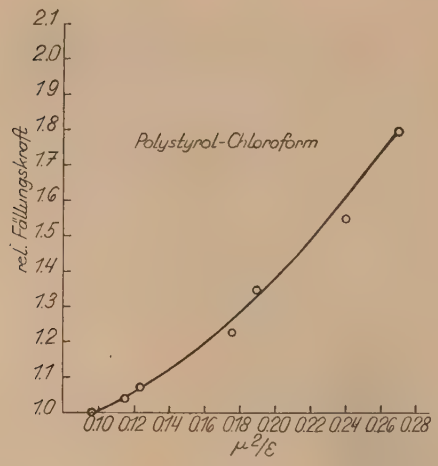


Fig. 9

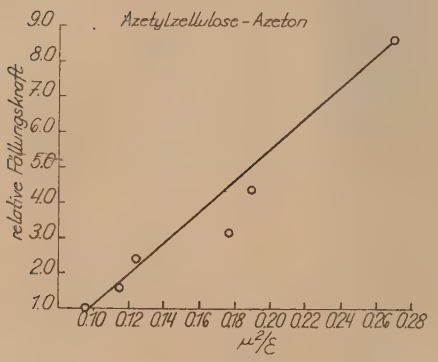


Fig. 10

linigen Verlauf der Kurve erhält, wodurch es wahrscheinlich gemacht ist, daß die Stabilitätsänderungen der Sole mit einer Anlagerung der Alkoholdipole an den Kolloidteilchen und dadurch bedingten Änderungen von Solvatation und Assoziation einhergehen. Nur in dem Fall Polystyrol-Chloroform zeigt die Kurve eine schwache Krümmung[6]). Vielleicht würde bei diesen Beispielen eine Heranziehung der „Massenmomente", d. h. eine Heranziehung der dielektrischen Werte im Augenblick der Fällung zu einer weiteren Vereinfachung führen.

Zur weiteren Klärung der theoretischen Grundlagen wird es sich als notwendig erweisen, die Dielektrizitätskonstante nicht des reinen Alkohols, sondern ebenfalls des Lösungsgemisches in die Beziehung einzusetzen. Trotz allem ist es jedoch nicht von der Hand zu weisen, daß bereits unter Einführung der Größe μ^2/ε der Alkohole selbst eine überzeugende Proportionalität zwischen dieser Größe und dem Verhalten der Alkohole als Fällungsmittel gegenüber bestimmten Organosolen besteht.

Aufgabe zukünftiger Untersuchungen wird es sein, die in dieser Arbeit aufgestellte Molekulargewichtsbeziehung bei homologen Alkoholen durch Aufnahme nephelometrischer Titrationskurven an einer größeren Reihe von Kunststoffsolen zu prüfen, um die zunächst als Regel aufgefundene Beziehung weiterhin gesetzmäßig zu erhärten. Die Dipolanziehungskraft μ^2/ε wird hierbei durch Anführung der dielektrischen Größen des Lösungsmittelgemisches auf eine theoretisch gesicherte Grundlage gestellt werden, wobei es sich erweisen wird, ob das für obiges Beispiel gefundene Bild des Fällungsmechanismus auch noch von anderen Solen gezeigt wird.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Wirkung homologer Alkohole auf einige Organosole (Polystyrol, Kautschuk, Azetylzellulose) untersucht. Die Stabilitätsänderungen der Sole werden ermittelt durch Aufnahme nephelometrischer Titrationskurven.

2. Lösungen von Polystyrol und Kautschuk verhalten sich gegenüber Alkoholen entgegengesetzt wie Azetylzellulose. Die homologe Alkoholreihe kehrt sich bei letzterem System um: Je höhermolekular der Alkohol, desto geringer die zur Fällung notwendige zuzusetzende Alkoholmenge. Polystyrol und Kautschuk gegenüber verhält sich hingegen die Alkoholreihe umgekehrt.

3. Fällungskraft und Molekulargewicht des Alkohols stehen bei Azetylzellulose zueinander in der Beziehung $f_2 = f_1 \cdot \frac{m_1}{m_2}$ (f_2 = Fällungskonzentration des Alkohols vom Molekulargewicht m_2, f_1 und m_1 = entsprechende Größen des Vergleichsalkohols).

4. Die Fällungsaktivität der Alkohole wird in Beziehung gesetzt zu dielektrischen Größen der Lösungs- bzw. Fällungsmittel. Sowohl unter Heranziehung der dielektrischen Molarpolarisationen der Alkohole als auch der bekannten Größe μ^2/ε erhält man einfache Parallelitäten. In letzterem Falle steigt die Fällungskraft der Alkohole annähernd geradlinig mit Zunahme der Größe μ^2/ε.

Diskussionsbemerkungen:

Manegold (Dresden): Systematische Untersuchungen dieser Art sind für die Lackindustrie von größter Wichtigkeit. Sie müßten auch auf ternäre und quaternäre Systeme ausgedehnt werden.

[6]) Vielleicht auch im Falle Azetylzellulose—Azeton bei höheren Alkoholen.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Kongreßbericht über die Internationalen Zytologen- und Physiologen-Tagungen in Zürich 1938.

(Bericht über kolloidchemisch bemerkenswerte Kongreßmitteilungen.)

Von Hans H. Pfeiffer (Bremen).

Die historisch jüngere, physiko-chemische Richtung der Zytologie und Histologie, obschon bereits im letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts durch C. Naegeli und O. Bütschli vorgezeichnet, macht sich in den letzten Jahrzehnten immer mehr bemerkbar. Infolge der von der physiologischen Forschung ausgehenden Fortschritte und Erfolge in dieser Zeit ist sogar in Versuchen im Geiste von Pasteur, J. Loeb, Fr. Lillie und O. Warburg der Kontakt mit Studien der Zellstruktur oft sehr viel loser geworden[1]) und wird eine Dynamik der Lebenserscheinungen in und an der Zelle manchmal nahezu ohne Berücksichtigung zellulärer Feinstrukturen erstrebt. Aber wenn auch die gelegentlich vertretene Meinung, die morphologische Forschung sei auf vielen Gebieten der Zytologie zu einem gewissen Abschlusse gekommen, mit gutem Rechte einer besseren Beurteilung zu weichen beginnt und die Anwendung polarisationsmikroskopischer und anderer auf die Analyse der submikroskopischen Morphologie gerichteter Methoden die Bedeutung der Struktur als ein der Funktion koordiniertes Grundphänomen des Lebens gelehrt hat[2]), so verbindet doch auch hier der kolloidchemische Begriff der Mizelle methodisch und theoretisch die biologische Strukturforschung mit der Kolloidchemie. Bei solcher Betrachtung bekommt die Mikrotechnik den Wert einer kolloidchemischen Reaktion[3]), auch wenn die heute allein erst möglichen Deutungsversuche zumeist noch nicht streng kolloidchemischer Art sind. Wenn so mit Hilfe einer kolloidchemischen Arbeitshypothese, nach der die Zellgrundsubstanz als Kolloid angesehen werden muß, und bei jener Auffassung der mikrotechnischen Eingriffe durch den Begriff der Mizelle die zytologischen und vielfach auch die physiologischen Forschungen den Anschluß zu Physik und Chemie herstellen, so muß auch der Kolloidchemiker an den beiden in Zürich zusammengetretenen internationalen Kongressen Anteil nehmen, welche sich mit der experimentellen Zellforschung und mit physiologischen Problemen befaßt haben. Der Einladung zu einer knappen Berichterstattung bin ich daher gerne gefolgt, obwohl die große Zahl der Mitteilungen und Demonstrationen auf beiden Kongressen zu einer so starken Auswahl zwingen, daß selbst unter den kolloidchemisch orientierten Beiträgen keine Vollständigkeit erzielt werden kann. Ich habe mich zwar bemüht, mindestens solche Ergebnisse zu erfassen, die für Vergleiche der zellulären mit anorganisierten Kolloiden Bedeutung erlangen könnten, aber dabei widerstrebte mir doch auch wieder, mich auf solche, den Zyto- und Physiologen weniger angehende Arbeiten ganz zu beschränken. Im allgemeinen folgt die nachstehende Übersicht erwähnenswerter Kongreßmitteilungen sehr eng den leider nur unvollständig vorhandenen Autorreferaten, wenn schon zur Raumersparnis und aus anderen Gründen Kürzungen vorgenommen worden sind. Gliederung und Organisation beider Kongresse brauchen an dieser Stelle keine Berücksichtigung zu finden.

V. Internationaler Kongreß für experimentelle Zellforschung, Zürich, 7. bis 13. August 1938.[4])

1. Cl. Niessing, **Die Kontraktilität der Deckzellen des Netzes.** — An gefäßfreien Teilstücken des Meerschweinchennetzes (ohne glatte Muskelzellen!) äußert sich bei Reizung mit verschiedenen Pharmaka eine Kontraktion der Fibrozyten unter Verengerung der Maschen des Netzes bis zu deren Schluß (Demonstration im Film). Die plasmagebundene, reversible Reaktion geht bei starker Reizung mit Auftreten von Querstreifung einher, wobei sich die von den Fibrozyten umschlossenen Kollagenbündel passiv verhalten. (Untersuchung des Einflusses oberflächenspannungserhöhender und -erniedrigender Mittel.)

2. J. Zweibaum, **Über die Charakterisierung von Fibrozyten und migrierenden Zellen (Histo- und Lymphozyten) nach der Vitalfärbung.** — An Kulturen des subkutanen Bindegewebes und der Milz des Hühnchenembryos in vitro geben unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen nur die Fibrozyten eine Umkehrung der granulären in diffuse Färbung (Erklärung aus der Stabilität der elektrischen Ladung der Kolloidteilchen der auswandernden Zellen; weitere Unterschiede nach dem Verhalten gegen hypotonische Medien).

3. F. Wassermann, **Mechanik der Mitose** (nur gelesen). — Zu der zukünftigen Biophysik der Mitose genügt nicht die Anwendung physikalischer Begriffe, solange sie nicht durch Beobachtungen über Oberflächenveränderungen oder Erscheinungen an Grenzflächen begründet wird. Physikalische Fragestellungen für Experimente an der Zelle sind durch Arbeiten an Zellmodellen zu gewinnen; dahin gehören auch Röntgenanalysen oder refraktometrische n_D-Bestimmungen. Für die mitotischen Teilprozesse sind hydromechanische, osmotische und elektrophysikalische Faktoren in verschiedenem Grade ermittelt worden. Für die Analyse der Chromoso-

[1]) Vgl. W. W. Lepeschkin, Kolloidchemie des Protoplasmas, 2. Aufl. (Dresden und Leipzig 1938).

[2]) W. J. Schmidt, Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma (Berlin 1937); A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate (Berlin 1938).

[3]) K. Zeiger, Physikochemische Grundlagen der histologischen Methodik (Dresden und Leipzig 1938).

[4]) Die Mitteilungen auf diesem Kongreß werden im Arch. exper. Zellforschg **22** publiziert.

menbewegungen sind erst weitere biophysikalische Vorarbeiten zu leisten; die früheren Hypothesen haben mit Beginn einer wirklichen kausalen Analyse der Mitose an Bedeutung verloren.

4. R. Chambers, **Mechanik der Zellteilung** (nur gelesen). — Neben der bestechenden Annahme von Veränderungen der Oberflächenspannung als Ursache der Zellteilung sind andere Erscheinungen zur Erklärung der Strömungsbewegungen von größerer Bedeutung, so vor allem physikalische Veränderungen des Rindenmaterials der Eioberfläche, die zu fortschreitender Kontraktion des geloiden Materials führen. Sobald die Einschnürung begonnen hat, kommen Viskositätsverschiebungen im Eiinnern hinzu.

5. H. H. Pfeiffer, **Experimentelle Beiträge zur Mitosephysik.** — Als lose Bausteine einer kausalanalytisch brauchbaren Zytophysik sind Versuchsergebnisse an Eiern und Explantaten (Zökalendoderm von Invertebraten) mitgeteilt worden: die optische Anisotropie des Spindelkörpers (positiv zur Längsachse) kann innerhalb des Reversibilitätsbereiches mit zunehmenden Zentrifugalkräften gesteigert werden. Die Mitose kann beim Zentrifugieren ebenso wie bei kurzdauernder Einwirkung hypertonischer Medien fortgesetzt werden, auch wenn durch letzteren Eingriff die orientierten Strömungsbewegungen zum Äquator aufhören. Die bekannte hohe Viskosität der Spindel findet eine Parallele in den hohen Lichtbrechungswerten, die nach einer einzelne Kern- und Zellkomponenten messenden Methode erhalten werden. In hypertonischen Medien kommt es zu einer Umkehrung beider Reihen (Zytoplasma < Spindelareal < Chromosomen). Die experimentell gesteigerte Retraktion des Spindelgels führt zu längsgerichteten Spalten darin, die nach den auch polarisationsoptisch ausgewerteten Modellen (Tuschekleckse, alternde Lackschichten) einen Hinweis auf die größere Druckfestigkeit der Spindel in dieser Richtung sind.

6. D. A. Marsland, **Die Wirkungen hohen hydrostatischen Druckes auf den Mechanismus der Zellteilung.** — Drucke bis 333 at hemmen an Eizellen (Arbacia, Paracentrotus, Aplysia, Ciona) progressiv die Einschnürung senkrecht zur Spindelachse, noch höhere Drucke führen um so schneller zur Rückbildung, je mehr sie anwachsen. Es wird die Auffassung vertreten, daß die Einschnürungen mit ähnlichen Viskositätsumkehrungen wie beim Ausstrecken von Pseudopodien verbunden sind.

7. W. H. Lewis, **Über die Rolle einer oberflächlichen Plasmagelschicht bei Teilung, Bewegung und Formwechsel von Zellen.** — Die von Gelen bekannte Kontraktionsspannung muß bei einer Verdickung einer solchen Schicht am Äquator einer bilateral sich teilenden Zelle in Ana- und Telophase an jener Stelle anwachsen und zu einer karyokinetischen Verlängerung nebst äquatorialen Einschnürung führen. Auch für die andern Erscheinungen wird der Einfluß solcher Spannungen im Zusammenhange mit Sol-Gel-Verschiebungen am Protoplasma erörtert und im Film demonstriert.

8. J. W. Duyff, **Elektrobiologie embryonaler, Krebs- und normaler Zellen.** — Unter Verbesserung der Technik Gildemeister's und Waterman's sind mit einer abgeänderten Apparatur Unterschiede mehrerer normaler und embryonaler Gewebe im Polarisationsgrad, der als die nötige Selbstinduktanz zur Kompensierung der Phasendifferenz zwischen Strom und EMK gemessen wird, erhalten worden. Vor allem aber wird der niedrigere Polarisationsgrad maligner Gewebe in Waterman's Versuchen bestätigt, und ihnen nähern sich auch frühe Embryonalstadien. Das elektrobiologische Verhalten scheint von der Wachstumsgeschwindigkeit der Gewebe weitgehend bestimmt zu sein (vgl. Nr. 51—55).

9. P. G. Seeger, **Die Unterschiede zwischen normalen Exsudatzellen und Tumorasziteszellen der Maus hinsichtlich vitalfärberischen und mikrochemischen Verhaltens.** — Vgl. das Ref. in Kolloid-Z. **82**, 230 (1938).

10. N. Brock, **Zur Biologie geschädigter Gewebe.** — Chemische und physikalische Schädigungen des Seeigeleies führen zu einem vorübergehenden Stoffwechselanstieg, der auf einer Permeabilitätserhöhung des Eies beruht. Das gleiche Verhalten wird für die künstliche Entwicklungserregung festgestellt. Warmblütlergewebe zeigen bei physiologischer Erregung (Azetylcholin 10^{-7}) denselben Stoffwechselverlauf. Eine wiederholte Schädigung der Eier ergibt keine Atmungssteigerung (auf dem Physiologenkongreß gemeinsame Mitteilung mit Druckrey; vgl. auch Nr. 23).

11. H. Schreiber, **Über den Primärvorgang der biologischen Strahlenwirkung.** — Ein Überblick über die gegenwärtigen Anschauungen der Strahlenschädigung.

12. A. Frey-Wyssling, **Ultrastruktur des Plasmas und der Plasmaprodukte.** — Die kolloide Phase pflanzlicher Zellwände ist nicht dispers verteilt, sondern bildet ein zusammenhängendes Netzwerk (Mizellargerüst). Bei diesen Durchdringungs- (Gel-, Kapillar-) Strukturen bilden sowohl die mizellaren Gerüstbalken (stets fest), als auch das intermizellare Imbibitionsmittel (in jedem Aggregatzustand möglich) je ein zusammenhängendes System. Der bekannten Dispersionsreihe von makroskopischen Zerteilungen bis molekulardispersen Lösungen wird eine entsprechende von Durchdringungsstrukturen gegenübergestellt: Lianendickicht—Gefäßbündelskelette—Pilzmyzelien—Zellwände (submikroskopisch)—Protoplasma (amikroskopisch). Die extrem-fadenförmigen Bausteine überkreuzen sich an den sogen. Haftpunkten. Wegen der bevorzugten einen Dimension der Teilchen bleibt beim Übergang zu amikroskopischen Teilchengrößen der kolloide Charakter erhalten (Makromoleküle), und das Balkengerüst besteht nicht mehr aus Bündeln von Kettenmolekülen, sondern aus einzelnen Molekülfäden. Bei diesem „Molekulargerüst" (Beispiel: Protoplasma) gibt es 4 Arten von Haftpunkten: homöopolare (temperaturempfindliche) bzw. heteropolare (quellungsempfindliche) Kohäsionsbindungen und p_H-empfindliche homöo- bzw. heteropolare Valenzbindungen. [Auf die neuen Systematisierungen wird in der Besprechung der einleitend[2]) erwähnten neuen Monographie des Verf. zurückzukommen sein.]

13. B. Luyet, **Wasser und die Ultrastruktur des Protoplasmas.** — Gefrier- und Dehydratationsversuche an lebendem Protoplasma zeigen, daß ein Teil des Wassers ohne dauernde Schädigung entzogen werden kann; daß ein anderer Teil an die Zellkolloide nach Abtöten ebenso wie im Leben gebunden bleibt; daß die Extraktion eines gewissen Wasseranteils zum Absterben führt. Zur Klärung der Natur der Wasserbindung sind Bestimmungen der zum Absterben

führenden Wassermenge, der Natur und der Größe der wasserentziehenden Kräfte, der Grenzgeschwindigkeit der Wasserentbindung vom kolloiden Komplex und der dafür noch zulässigen Viskosität vorgenommen worden (Demonstration auch auf dem Physiologenkongreß).

14. H. Ullrich, **Permeabilität und Intrabilität pflanzlicher Zellwände und Plasmagrenzstruktur.** — Notwendigkeit der Unterscheidung beider Begriffe für den Ein- und Durchtritt von Substanzen beim Protoplasma.

15. V. Úlehla, **Über einen natürlich isolierten und überlebenden Ektoplasten in „leeren" Zellen von Basidiobolus ranarum und seine Semipermeabilität.** — Beim sogen. Schrittwachstum des Pilzes enthält die Basalzelle eine intakte Ektoplastenauskleidung, deren nachgewiesene Semipermeabilität vom übrigen Protoplasma weitgehend unabhängig ist, insbesondere zum Unterschied von Plasmateilen, die durch Zentrifugieren abgetrennt werden, des Vorhandenseins eines Kernes nicht bedarf.

16. G. C. Heringa, **Röntgenspektrographische Untersuchung über Verhornung und Nagelbildung.** — Bei Untersuchung der lebenden Epidermis ergibt sich das für Keratinfibrillen resp. Haare bekannte Diagramm (einschl. der Überführung von Keratin A in B); dessen histologisches Substrat dürfte durch die epidermalen Tonofibrillen, die sich in die Hornhaut fortsetzen, gegeben sein[5]). Die Anordnung der Keratinkristallfäden wird durch biologische Wachstumsvorgänge mitbestimmt. Im Nagel kann die normale Faseranordnung pathologisch verlorengehen und nach zweckmäßiger Behandlung wieder auftreten. Schließlich wird der Zusammenhang zwischen Verhornung und Stoffwechsel betrachtet.

17. G. Boehm, **Über die Form und die optischen Eigenschaften von Pektinmolekülen.** — Die Befunde ergeben eine gewisse Verwandtschaft mit dem Aufbau der Zellulose. Die optischen Eigenschaften eignen sich zur Diagnostizierung verschiedener Pektinproben (vgl. zu den anisodiametrischen Eiweißmizellen Nr. 49).

18. K. Linderström-Lang, **Mikromethoden in der Zellchemie.** — Als neuen Weg topochemischer Untersuchungen wird das Studium katalytisch tätiger Zellkonstituenten in Verbindung mit biochemischen Methoden aufgezeigt, wobei kleinste Substanzmengen nachweisbar werden. Die Überschneidung theoretischer und praktischer Schwierigkeiten bei der Durchführung der Versuche wird diskutiert.

19. H. Holter, **Zur Chemie einiger Zellstrukturen.** — Unter Beibehaltung der morphologisch definierten Zellstrukturen wird die chemische Prüfung der für jene aus der Morphologie abgeleiteten Funktionen erstrebt und vor allem die Frage der Lokalisierung von Endoenzymen an morphologische Strukturen diskutiert. Der Zelle stehen zur Stoffwechselregulierung verschiedene Mittel zur Verfügung, so die räumliche Trennung spontan miteinander reagierender Substanzen und die energetische Koppelung ab- und aufbauender Systeme; unser Wissen über diese beiden Faktoren wird den Fortschritt der topochemischen Untersuchungen bestimmen. [Bei den Diskussionen dieser und der vorigen Mitteilung ist von A. Hadjioloff auf die Bedeutung der Lumineszenzspektrographie verwiesen worden.]

[5]) W. J. Schmidt, loc. cit. 225f.

20. M. Gersch, **Die Erforschung der Sonderungsprozesse während der frühen Embryonalentwicklung mit Hilfe der Vitalfärbung.** — Die an determinierten Eizellen bei Reifung und während der ersten Furchungsteilungen auftretenden Sonderungen nach dem Oxydoreduktionsvermögen sind nach Ausbildungszeit und Topographie je nach dem Objekt verschieden; C_H-bezeichnende Sonderungen sind vornehmlich bei Eiern gefunden worden, bei denen sich das Bildungsplasma vom Nahrungsdotter trennt.

21. S. Ranzi, **Der Mineralaustausch des Eies während der Embryonalentwicklung.** — Die spektrographischen Bestimmungen der von Eiern der Sepia officinalis aus dem Meerwasser aufgenommenen Ionen des Cu, Ag Fe, Ni, Na, K, Li, Ca, Mg, Sr, Ba, Zn, B, Al, V, Mo und Mn ergeben teils eine große Konstanz während der Embryonalentwicklung (Verhältnis Fe-Ni), teils eine sehr ungleiche Aufnahme und vielleicht Giftigkeit (Ag, Ba) oder statt dessen chemisch-morphologische Umgestaltung (Cu, Ca).

22. E. Ries, **Histochemische Sonderungsprozesse während der frühen Embryonalentwicklung verschiedener wirbelloser Tiere.** — Durch die bei verschiedenen Mosaikeiern während der Eireifung oder frühen Furchung auftretenden Sonderungen nach Oxydoreduktasen, Phenoloxydasen, Peroxydasen, Vitamin C und Glutathion ergibt sich eine ungleiche Ausstattung der Keimteile, was für die Determination der Keimbezirke wichtig werden könnte. Wirklich lassen sich bei Aplysia-Eiern nach experimenteller Verlagerung einiger Stoffe durch Zentrifugieren Fehlentwicklungen induzieren. Fe und K werden in den untersuchten Fällen nicht gesondert. An Seeigeleiern werden während der Befruchtung Umstimmungen der histochemischen Reaktionen gefunden.

23. H. Druckrey, **Zur Methode der Messung des Gewebsstoffwechsels.** — Unspezifische Schädigungen ergeben bei Messung des Gewebestoffwechsels nach Warburg vorübergehende Stoffwechselsteigerungen, deren Ausmaß und Dauer weitgehend von der Schwere des Eingriffes, aber auch von der Art der energieliefernden Reaktionen und dem besonderen Gewebe resp. dessen Zustand abhängen. Die Bestimmung des Stundendurchschnittsquotienten gibt also kein klares Bild des Stoffwechselablaufes, und kurzdauernde Stoffwechseländerungen bei pharmakologischen Einwirkungen sind mit der Methode nicht erfaßbar. Erst bei Berücksichtigung der Zeiten im Stoffwechselablaufe werden charakteristische Kurven erhalten, die den entscheidenden Einfluß der Stoffwechsellage eines Gewebes für seine Reaktionsfähigkeit auf physiologische und pharmakologische Reize oder bestimmte Schädigungen erkennen lassen (vgl. Nr. 10).

24. J. Runnstroem, **Permeabilität und Stoffwechsel bei Hefen.** — In Abhängigkeit von anfänglicher und abnehmender Außenkonzentration wird die Fluoridaufnahme von Saccharomyces cerevisiae untersucht, wobei sich eine Permeabilitätsabnahme von p_H 5 an bei Übergang in den alkalischen Bereich ergeben hat.

25. P. Ehrismann, **Über die Ernährungsphysiologie der anaeroben Bakterienzelle.** — An Beispielen pathogen wichtiger, obligater Anaerobier werden unter Verwendung chemisch definierter (synthetischer) Nährmedien die für das Wachstum erforderlichen oxydo-reduktiven Leistungen geprüft sowie im Farbstoffversuch nach Thunberg die Brauchbarkeit ein-

zelner Substanzen des Mediums als Donatoren bzw. Akzeptoren für die betr. Objekte untersucht (ähnliche Mitteilung auch auf dem Physiologenkongreß).

26. T. Caspersson, **Studien über den Nukleinsäuremetabolismus während der Zellteilung.** — Photographische und photoelektrische Ausmessungen des UV-Absorptionsspektrums von Zellanteilen ergeben vor Einsetzen der Teilung eine Zunahme des Nukleinsäuregehaltes, während des Teilungsablaufes eine Lokalisierung der Substanz auf die Chromosomen (lokale Synthese!). Das Zusammenwirken dort und im Zytoplasma wirksam werdender Faktoren bei den Umwandlungen (unter Heranziehung von Versuchen an Drosophila melanogaster mit J. Schultz, über die gleichfalls in Zürich berichtet wurde) wird diskutiert. (Die Möglichkeit eines hydrolytischen Verschwindens der Nukleinsäure ist in der Diskussion ausdrücklich zurückgewiesen worden. Eine ähnliche Mitteilung erfolgte auf dem Physiologenkongreß.)

27. I. P. Baumberger, **Über das Redoxpotential des Zellinnern nach einer spektrophotometrischen Zytochromuntersuchung.** — Die Zytochrome a und c werden nicht mehr als b reduziert, sondern im gleichen Verhältnis. Wegen der unterschiedlichen Redoxpotentiale der drei kann das nicht daran liegen, daß sie in einem Molekül vereinigt sind. Am wahrscheinlichsten ist, daß ihre Oxydation und Reduktion dieselbe ist, der Reduktionsgrad also übereinstimmt, aber in verschiedenen Teilen derselben Zelle Unterschiede im Redoxpotential vorkommen. Sonst bleibt nur noch die Annahme möglich, daß die Vorgänge durch eine Kette von Reaktionen fortgeführt werden (stufenweise aufeinanderfolgende Reduktion von a, c und b und nachfolgende Oxydation). — Ergänzt durch eine Demonstration auf dem Physiologenkongreß.

28. G. Reinert, **Ein neuer Mikromanipulator bis zu Γ 2500 x.** — Vorzüge und Aufbau der Apparatur, die mikrurgische Operation noch bei 2600facher Vergrößerung ermöglicht, wurde geschildert.

29. E. Ruska, **Die Anwendung des Elektronenmikroskops in Biologie und Medizin.** — P. K. Hagemann, **Über Fluoreszenzmikroskopie.** — Einrichtung und Wirkungsweise der beiden Apparaturen und mit ihnen erzielte neue Ergebnisse, so über die Darstellung der Elementarkörperchen in Viruskulturen, sind mitgeteilt, von ersterem auch im Film demonstriert worden.

XVI. Internationaler Physiologenkongreß, Zürich, 14. bis 19. August 1938.

Da dieser Kongreß eine sehr viel kompliziertere Gliederung und eine schier unübersehbare Zahl von Diskussionsveranstaltungen, Demonstrationen und Einzelmitteilungen aufzuweisen hat, kann der nachstehende Bericht über diese nun auch nicht mehr dem zeitlichen Gange der Darbietungen folgen. Die sehr enge Auswahl gestattet vielmehr besser einen Überblick nach kolloidchemischen Fragen. Da im Druck nur die Autorreferate der 15 Diskussionsthemata (Kongreßbericht I) wie der Demonstrationen, Einzelvorträge, ergänzenden Vorträge und Voten zu den Diskussionsthemata (Kongreßbericht II, beide herausgegeben von der Freien Vereinigung schweiz. Physiologen) herausgekommen sind, dürfte es für den Gebrauch der nachfolgenden Hinweise zweckmäßig sein, die gekürzten Referate nach Möglichkeit durch Literaturnotizen zu erweitern, die allerdings nur die allerwichtigsten Hinweise enthalten können.

30. E. Ernst, **Osmose in Physik und Biologie.** — Zwischen Lösungen gleicher Konzentration erfolgt der Austausch von der wärmeren zur kälteren, also nicht im Sinne der kinetischen, sondern der Dampfdrucktheorie. Zugleich ergibt sich eine Erklärung für die Flüssigkeitsbewegung biologischer Systeme, die Wärme als Energiequelle für Arbeitsleistungen verwenden können.

31. A. N. Richards, **Funktion verschiedener Teile des Nierenexkretionssystems.** — Die unter Aufrollung der ganzen neueren Literatur mitgeteilten Versuche über die Glomerulustätigkeit zeigen, daß die Säugerniere Inulin nicht sekretiert bei Ausschluß von Filtration, wie niederem Blutdruck, aber Ermöglichung von Phenolsekretion. Der Inhalt distal gewundener Tubuli von Amphibiennieren wird durch Reabsorption von NaCl hypotonisch und saurer, während Glukose in den proximalen Windungen reabsorbiert wird. Mit der Hypothese der Kontrolle der Wasserdiurese mittels Schleimsekretion stehen Befunde von A. M. Walker nicht in Einklang.

32. P. Brandt-Rehberg, **Funktion der verschiedenen Teile des Nierenexkretionssystems.** — Untersucht wird die Möglichkeit einer Vermeidung des Schlusses, daß die Abgabe von Inulin, Kreatinin, Ferrozyanid und Glukose nach Phlorridzindarreichung beim Hunde ein Maß der Glomerulusfiltration sei. Weiter wird gefragt, ob anzunehmen sei, daß beim Menschen Kreatinin des Blutes durch die Tubuli sekretiert wird. Schließlich wird der Begriff der Schwellensubstanzen und die Möglichkeit der Zugehörigkeit von Harnsäure dazu diskutiert.

33. M. Gr. Eggleton, J. R. Pappenheimer und F. R. Winton, **Die osmotische Arbeit und Leistungsfähigkeit der isolierten Niere bei der Urinbildung.** — Die osmotische Arbeit wird sowohl durch zunehmenden Blutdruck oder Blutverdünnung mit Ringer gesteigert (Kreatininexkretion), als auch durch die von der Niere konzentrierten und die Reabsorption des Wassers hemmenden Substanzen (Harnstoff), ja in beiden Fällen in gesetzmäßiger Abhängigkeit vom hervorgerufenen Harnfluß. Bei der Herabsetzung der osmotischen Arbeit durch Kälte oder Chloralhydrat wächst der Harnfluß, aber sinkt die Kreatininabgabe; Zunahme des Harnleiter- oder Venendruckes reduziert mit dem Harnfluß auch die osmotische Arbeit. Die Leistungsfähigkeit der Niere zu osmotischer Arbeit ist aus ihrem Sauerstoffverbrauch zu ermitteln, wie an Beispielen erörtert wird. Den Schluß bilden Besprechungen zur Versuchstechnik.

34. Fr. Mathieu, **Harnexkretion des Ca und P beim Hunde in latenter Tetanie.** — Die Versuche mit Thyroideawirkung bestätigen die Hypothese von J. C. Aub (J. clin. Invest. **11**, 211, 1932) nicht. Die von jenem beobachtete Erholung von der Kalzämie bei seinen Kranken rührt teils von ergänzender Thyroideabehandlung, teils vom Vorhandensein parathyroiden Gewebes her.

35. G. W. Thorn und L. L. Engel, **Die Wirkung von Geschlechtshormonen und verwandten Substanzen auf die Nierenexkretion von Elektrolyten.** — Gewisse „nierenrindenähnliche" Substanzen ergeben bei subkutaner Injektion am ersten Tage eine bemerkenswerte Retention von Na und Chlorid und vermehrte K-Exkretion, am nächsten eine völlige Umkehrung. Andere, weniger „ähnliche" Substanzen zeigen die

maximale Na- und Chloridretention 2 bis 3 Tage später und zusammen mit vermindertem Urinvolumen und deutlicher N-Retention, aber weniger deutlich und dafür länger die Umkehrung. Untersuchungen der Natur der Retentionsvorgänge ergeben gewisse Unterschiede in der Wirkung der Geschlechtshormone und des Nebennierenrindenextrakts und „rindenähnlicher" Komponenten (J. exp. Med. **65**, 757, 1937; Proc. Soc. exp. Biol. Med. **36**, 361, 1937).

36. J.A. Guimarãis, **Über den Mechanismus der Speichelsekretion.** — Nach Hinweis auf die Autoren, die bereits eine Mitwirkung des nervösen Apparats bei dem Vorgange gefunden haben, wird über neue Versuche berichtet, nach denen bei Speichel- und Pankreassekretion in den Drüsenzellen reizsekretorische Substanzen in inaktiver Form vorkommen, die chemisch (Azetylcholin), durch Hormone (Sekretin) oder Alkaloide (Pilokarpin) wirksam gemacht werden können (J. Physiol. **86**, 95, 1936; Arch. Portugaises Sc. biol. **5**, 156, 1936).

37. C. V. Moore und Wm. R. Arrowsmith, **Beobachtungen über die Eisenaufnahme aus dem Magendarmtrakt.** — Statt der drei bisher angewandten Methoden wird hier als neue die Demonstration des Transports per os verabreichten Eisens im Blut als Blut- oder Serumeisen vorgeschlagen; durch die genauere Ausgestaltung der Versuche werden die ermittelten Daten zuvor vergleichbar gemacht (J. clin. Invest. **15**, 455, 1936; **16**, 613, 1937). Die zahlreichen Befunde sind durch die Annahme der Absorbierbarkeit der Ferrosalze zu deuten; entgegenstehende Ergebnisse finden ihre zureichende Erklärung mit ungenügender Reduktion zum zweiwertigen Zustande, unvollkommener Löslichkeit der benutzten Ferrisalze usw. Bei perniziöser Anämie erfolgt gute Aufnahme des Fe nach Vermehrung der Retikulozyten durch die Lebertherapie.

38. P. Baer, **Der Austausch mit dem Serum unter verschiedenen Bedingungen in Beziehung zum Hämoglobinaustausch.** — Weitgehende Bestätigung der Versuche und Deutungen Moore's (Boll. Soc. Ital. Biol. sper. **13**, 439, 1938; vgl. auch L. Heilmeyer und K. Plötner, Das Serumeisen und die Eisenmangelkrankheit, Jena 1937).

39. F. Flury, **Permeabilität der Haut für Arzneien und Gifte.** — Der Besprechung der Bedeutung von Adsorption, der Oberflächenkräfte, des osmotischen und hydrostatischen Druckes, der elektrischen Kräfte und des Verhaltens einzelner Stoffgruppen folgt die arzneitherapeutische, balneologische und toxikologische Auswertung. Außer den mit den Geweben chemisch reagierenden Stoffen dürften alle gelösten und gasförmigen, wenn auch teilweise in sehr geringer Menge, eindringen. Toxikologisch bedeutsam sind vor allem die lipoidlöslichen Stoffe und an Gasen HCN und CS_2, pharmakologisch lipoidlösliche Alkaloide, Hormone, Vitamine usw.

40. E. Bürgi, **Permeabilität der Haut für Arzneien und Gifte.** — Die Versuchssubstanzen werden unter einen der Haut anliegenden Rezipienten gebracht; ihre Abnahme dort dient ebenso wie der Nachweis in Urin, Atmungsluft, Blut usw. als Maß für ihre Permeabilität. In Wasser gelöste CO_2 wird bis ins Blut aufgenommen, die Aufnahme allerdings gehemmt durch Neutralsalze; diese selbst dringen meist erst in hohen Konzentrationen durch, CS_2 am besten in geringen, noch nicht entzündliche Ödeme hervorrufenden Konzentrationen, CO praktisch gar nicht, aromatische Öle und flüchtige Narkotika sehr leicht (bei Verwendung größerer Hautflächen vielleicht „perkutane Narkose" möglich!), dagegen Kokain und Perkain selbst gelöst in Alkohol, Azeton oder Äthyläther nur sehr schwer. Durch die Haut der Maus konnte Follikulin einverleibt werden. Selbst metallisches Hg vermag durchzutreten.

41. A. R. Bliss, **Der Einfluß gewisser Auflösungsmittel auf die Absorption von Drogen durch die Haut.** — Methylsalizylat wird stets schnell und in großer Menge aufgenommen, Jod und Quinin am besten in alkoholischer Lösung. Auch für absorbierbare Drogen eignet sich gewöhnlich nur eines unter vielen Auflösungsmitteln besonders. Flüchtige und fettlösliche werden durchgängig besser als wasserlösliche Stoffe aufgenommen, alkoholische Lösungsmittel sind fettigen und öligen überlegen, und zarte, jüngere Haut und solche von blonden, dicken und weiblichen Personen ist besonders leicht durchgängig.

Von den zu der Sitzung über die Hautpermeabilität gebetenen Votanten wies S. Hermann auf die ungleiche Reaktionsfähigkeit verschiedener Hautstellen (Einfluß wechselnder C_H, chemischer Zusammensetzung, für die Insulinaufnahme Permeabilitätsbeeinflussung durch Cholesterin) hin, während E. Rothlin den Nachweis des Eindringens organischer Ca-Salze in geeigneten Salbengrundlagen führte (Eintrittspforte die natürlichen Poren der Haut).

42. F. Seelich, **Die Wirkung des Ca auf die Struktur und Hydratation lipoider Grenzflächen.** — Die Messung der freien Grenzflächenspannung zwischen Paraffinöl mit verschiedenen Ölsäurezusätzen und verschieden konzentrierten und gemischten, wässerigen NaCl-, $CaCl_2$- und $NaHCO_3$-Lösungen ergibt für $CaCl_2$ maximale Erniedrigung der Werte (starke Hydratation); fettsaures Ca könnte also in einem System mit den benutzten Neutralsalzen in der wässerigen Phase (in physiologischen Mengenverhältnissen) die Grenzschicht bilden (dafür spricht auch die Möglichkeit der Nachahmung des Ca-Na-Antagonismus im Modell).

43. W. Neumann, **Wirksamkeitsänderungen von Digitalisglykosiden bei saurer oder alkalischer Reaktion.** — Schwache Säuren können an den Substanzen einen Zuckeranteil abspalten, der nach der Natur der Zucker an Menge wechselt; die Wirksamkeit von Digitoxin und Cymarin nimmt bei Säureeinwirkung (im Modellversuch) ab, während Oleandrin und vor allem g-Strophanthin widerstandsfähiger sind. Bei Gegenwart von Alkalien bleiben Aglukon und Zuckeranteil zwar verbunden, doch kommt es zu Strukturänderungen an der Laktongruppe der ersteren, wobei eine Wirkungsabnahme und schließlich -aufhebung eintritt, deren Geschwindigkeit in der Reihe: Digitoxin, Cymarin < g-Strophanthin < Glykoside des Gitoxigenins wächst; manche genuine Glykoside spalten leichter Azetylgruppen ab. Bei peroraler Gabe sind Wirksamkeitsverluste im Magen- und Darminhalt möglich, wenn sie auch infolge der sehr schnellen Resorption der Glykoside nicht sehr erheblich zu sein brauchen.

44. M. Dubuisson, **Über die die Muskelkontraktion begleitenden Reaktionsverschiebungen.** — Nach seiner photographischen Messungsmethode (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **35**, 609, 1937) erhält man an postkontraktilen Rückständen anaerob tätiger quergestreifter Muskeln Reaktionsverschiebungen, die

größenordnungsmäßig mit der zu errechnenden Alkalinisation durch Phosphagenhydrolyse und den Azidifikationen durch Phosphatveresterung und durch Milchsäurebildung übereinstimmen. Während der Kontraktion der glatten Muskeln des Froschmagens sind vier durch C_H-Verschiebung kenntliche Stadien zu unterscheiden (abwechselnd Alkalinisierung und Säuerung), von denen das zweite wahrscheinlich der Hydrolyse und Resynthese der Adenylpyrophosphorsäure, das dritte jenen Vorgängen des Phosphagens und das vierte der Milchsäurebildung entspricht (enge Beziehungen auch zur Wärmebildung; Pflügers Arch. **238**, 314, 1937; 776, 1938).

45. V. Kruta, **Einfluß des Ionenmilieus auf die Kontraktion des Herzmuskels als Funktion des Rhythmus und der Temperatur.** — Die stimulierende Wirkung des Ca steigt mit Temperatur und Pulsgeschwindigkeit, hängt aber noch von weiteren Faktoren ab. Die Veränderungen durch K gehen vielfach jenen andern entgegen, lassen aber keinen einfachen Antagonismus erkennen.

46. L. E. Bayliss und G. W. Robertson, **Die visko-elastischen Eigenschaften der Lunge.** — Durch die benutzte Apparatur können die beiden genannten Anteile gesondert abgeschätzt werden. Als normaler Quotient des viskösen und des elastischen Druckes wird für die Versuchstiere (Katze) 0,3 bis 0,4 erhalten. Durch H-Atmung ergibt sich oft, aber nicht immer, eine Herabsetzung des viskosen, Darbietung von Histamin führt zur Erhöhung des elastischen Anteils, von Pilokarpin zur Steigerung beider, hingegen Reizung peripherer Enden des Vagus zu keinem einheitlichen Ergebnis.

47. H. J. Jordan, **Der „Schneepflugeffekt" beim glatten Muskel sowie bei nicht vulkanisiertem Kautschuk.** — Daß die beiden Objekte im visko-elastischen Verhalten vergleichbar sind, wird hier durch einem Schneepflug entsprechende Wirkung bei fraktionierter, durch „Bremspause" unterbrochner Dehnung gezeigt. Übereinstimmend lassen sich auch die Erscheinungen des Abflusses der Schneepflugwirkung oder der Relaxation beider wiedergeben (Proc. Akad. Amsterdam **39**, 796, 1936; Acta Brevia Neerl. **6**, Nr. 7, 1936).

48. U. Ebbecke, **Entstehung und Bedeutung der Muskelquerstreifung nach Modellversuchen am Kautschuk.** — Diese überaus instruktive Demonstration der negativen Schwankung der Doppelbrechung eines „quergestreiften" Kautschukbandes im polarisierten Lichte bei seiner Kontraktion wurde ergänzt durch einen Farbfilm. Die kontraktile „Q-Schicht", die sich grün mit rotem Saum und roter Mittelscheibe von den farblosen „I-Schichten" abhebt, macht bei kurzdauernder Erwärmung eine plötzliche Farbänderung zum Roten oder bei stärkerer Kontraktion zum Farblosen durch, um sich nachträglich langsam wieder zum früheren Grad der Doppelbrechung zu restituieren. Stärke und Tempo der negativen Schwankung sind außer von der Erwärmung auch von der Initialspannung abhängig. Eine gleichartige negative Schwankung wird durch vorübergehendes Entspannen und Wiederspannen erzielt (Pflügers Arch. **240**, 477, 1938).

49. G. Boehm, **Untersuchungen an anisodiametrischen Eiweißmizellen (Feinbaustudien am Auge).** — Zur Erforschung der anisodiametrischen Eiweißmizellen am intakten menschlichen Bulbus wird das entoptische Phänomen der nach W. Haidinger benannten Polarisationsbüschel unter verschiedenen Versuchsbedingungen ausgewertet. Bei der verbesserten Darstellungsmethode und geeigneten Versuchsbedingungen können alle Beobachter mit funktionstüchtiger, gelber Makula die Erscheinung der gelben uud bläulichen Segmente der Büschel sehen. Wenn Kristallplatten bestimmter Orientierung und Dicke vor das Auge gehalten werden, lassen sich die Büschel modifizieren. Bei Einschaltung einer $^1/_4\,\lambda$-Platte aber rotieren sie entgegen physikalischer Erwartung im Gegensinne zum Polarisator, wenn die c-Achse ziemlich horizontal liegt, aber im gleichen Sinne bei vertikaler Lage der c-Achse. Diese und Versuche mit andern Plättchen werden verständlich, wenn man für das Auge eine Doppelbrechung annimmt, welche eine Verzögerung um $\sim {}^1/_8\,\lambda$ verursacht, wobei die c-Achse annähernd horizontal liegt. Die Ursache für das Fehlen von Polarisationsfreiheit bildet weder die Linse noch die Linsenkapsel; es bleibt unentschieden, an welchen Stellen des Bulbus die polarisationsoptische Asymmetrie der Feinbausteine resultiert. — Die feinbauliche Grundlage der bei schneller Rotation der Polarisationseinrichtung außerhalb der Mattscheibe auf dunklem Grunde auftretenden farblosen Büschel, die hier zuerst beschrieben wurden, ist vielleicht in der Plättchenstruktur der Stäbchenaußenglieder und im Dichroismus des Sehpurpurs zu suchen. Das Auftreten von Büscheln im polarisierten Lichte könnte die Auffassung stützen, daß an den Plättchen Reflexionen vorkommen.

50. H. O. L. Fischer und E. Baer, **Synthese optisch-aktiver Glyzeride.** — Während solche bisher von Aminoderivaten des Glyzerins her durch Spaltung mit aktiven Säuren oder von razemischen Diglyzeriden aus dargestellt wurden, werden hier optisch-aktive α-Monoglyzeride und gemischtsäurige Triglyzeride aus optisch-aktiven natürlichen Manniten nach den klassischen Methoden E. Fischer's synthetisiert. Die ziemlich hohen Drehungswerte der Produkte gehen beim Lagern der kristallisierten Substanzen bei Zimmertemperatur in einem Jahr auf $^1/_3$ zurück. Die Triglyzeride zeigen die optische Aktivität erst, wenn statt der natürlichen Fettsäurereste „unnatürliche", nämlich ein Nitrobenzoyl- und zwei Benzoylreste, eingeführt worden sind. Während bei den natürlichen Fetten gewöhnlich keine optische Aktivität erwartet werden kann, macht hier die gegen Alkali und Säure relativ stabile und daher keine Azylwanderung bzw. Razemisierung zeigende α-Glyzerin-Phosphorsäure eine bemerkenswerte Ausnahme (Naturwiss. **25**, 588 ff., 1937).

51. K. S. Cole, **Die elektrischen Parameter von Zellen.** — In Anwendung der Theorie H. Fricke's liegen Messungen an mehr als 20 pflanzlichen und tierischen Zellen vor; trotz erst begrenzter Vollkommenheit der Messungen bilden diese wahrscheinlich bedeutsame Hinweise auf die Struktur und Funktion der Zellen. Bei den Widerstandsmessungen am Zellinnern bei hohen Frequenzen (tierische Eier, Nitella, Nervenfaser) sind die Werte wohl bedingt von den Relaxationszeiten großer polarer Moleküle. Die Kapazitätsbestimmungen an Zellwänden bei niedrigen und mittleren Frequenzen weisen entweder auf die Ausbildung einer sehr dünnen Membran oder die Wirksamkeit einer hohen DEK hin. Die meistens mit den Frequenzen wechselnden Kapazitäten werden auf einen dielektrischen Membranverlust zurückgeführt, der ein Maß zwischenmolekularer Kräfte dar-

stellt; dann muß die Kapazität eine Ionenanhäufung ohne Transport bedeuten und ein Maß der ionenimpermeablen Seite der Membran sein, während der Ionentransport im permeablen Teil durch den Widerstand zu messen ist (beide Teile relativ unabhängig voneinander; J. gen. Physiol. **21**, 189, 1937).

52. H. Lullies, **Die elektrischen Zellparameter und die Reizgesetze.** — Messungen der Gewebepolarisation sollen über Anordnung und Beschaffenheit von Gewebebestandteilen und Grenzflächen und über das Wesen der Vorgänge bei elektrischer Erregung Aufschluß geben. Bei den Wechselstrommessungen wird die Abhängigkeit von Wirk- und Blindwiderstand bei verschiedenen Frequenzen ermittelt; der Verlauf solcher „Impedanzkurven" wird durch die Verluste durch Elektrizitätsspeicherung an polarisierbaren Grenzflächen bestimmt, nämlich Verluste durch Diffusion herangeführter Ionen, durch polarisierbare Nebenschlüsse, durch kleinen Abstand polarisierbarer Grenzflächen und bei Längsdurchströmung eines „Kernleiters". Infolge Zusammenwirkens dieser Faktoren sind Parameterwirkungen (Kapazität, Verlustwinkel, Nebenschlüsse, Grenzflächenabstand, Kernleiterkonstanten) meist nur unter vereinfachenden Annahmen möglich (Zellsuspensionen, Haut, manchmal auch Muskel). Aus Impedanzkurven am Nerven (Froschischiadikus) und Messungen der Schwellenstromstärke wird gefolgert, daß sich die Zeitkonstante der „Akkommodation" weder aus den elektrischen Parametern des Nerven ableiten läßt, noch im Bereiche mittlerer und hoher Frequenzen ohne eine Reihe verschiedener Hilfsannahmen mit gemessenen Polarisationsgrößen in Beziehung zu setzen ist. Zur Entscheidung zwischen solchen Annahmen müssen am gleichen Objekt unter wechselnden Bedingungen (Temperatur, Ionenkonzentration, Zuleitungsbedingungen, Beeinflussung durch Gifte, Narkotika, O_2-Entziehung) gleichzeitig Änderungen der Schwellenstromstärken und der elektrischen Parameter verfolgt werden; durch Versuche mit Vermehrung oder Verminderung der $Ca^{\cdot\cdot}$, verschieden großen Elektrodenflächen und Narkotika wird gezeigt, wie die Bedeutung der Konstanten im Reizgeschehen der Gewebe erst durch solche allseitigen Messungen erfaßt werden kann.

In der Diskussionssitzung zu den elektrischen Parametern hat als Votant F. Scheminzky dargelegt, wie das Rückenmark zum Unterschied vom peripheren Nerven je nach ab- oder aufsteigender Richtung des galvanischen Stromes entgegengesetzt reagiert, nämlich Lähmung bzw. maximale Erregung erfährt. Bei Anwendung lähmender oder erregender Pharmaka ergeben sich spiegelbildliche Wirkungskurven, die deutlich die funktionelle Polarität des Rückenmarkes erkennen lassen.

53. H. Hofmann, **Polaritätsänderungen tierischer Gewebe nach pharmakologischer Beeinflussung.** — Narkotika vergrößern bei Durchströmung des Präparats mit Wechselstrom verschiedener Frequenzen (Methode Gildemeister-Lullies-Cole) den Phasenwinkel der Impedanzkurven entsprechend der Verminderung der Polarisationskapazitätswerte; bei höheren als narkotischen Konzentrationen, höherer Temperatur und besonderer Empfindlichkeit der Objekte kommt es bei reversibler Phasenwinkelvergrößerung zu stärkerer Krümmung der Kurven, die als Nebenschlußbildung angesehen und mit Sekretabgabe aus Drüsengängen usw. erklärt werden kann. Cardiazol und Coramin wirken auf den Phasenwinkel entgegengesetzt, auf die Kurvenkrümmung ähnlich; mit ersterem stimmen in der Wirkung gewisse Ephedrinkörper überein.

54. M. Gildemeister, **Theorie der elektrischen Permeabilitätsmessung.** — Bei Permeabilitätsuntersuchungen von Meerespflanzen durch Messung des Wechselstromwiderstandes beobachtet man auch Speicherungsfähigkeit für Elektrizität. In einfachen Fällen kann diese Kapazität als elektrostatisch, d.h. verursacht durch dünne Nichtleiterschichten, angesehen werden. Bei der Kaltblütler- und Menschenhaut ist aber neben der Diffusionskapazität, bei welcher sich ein Zusammenhang zwischen Größe der Kapazität und der Permeabilität für die beteiligten Ionen noch übersehen läßt (beide Größen können sym- oder antibat verlaufen), eine Doppelschichtenkapazität zu berücksichtigen, bei welcher auch nach der neueren Auffassung der Doppelschicht als monomolekulare Lage polar gerichteter Moleküle einer Verkleinerung der Kapazität eine Verminderung der Ionenpermeabilität entspricht (und umgekehrt). Die Messung der Kapazität und des Widerstandes erlaubt weiterreichende Schlüsse als die des Widerstandes allein.

55. H. Gerstner, **Wirkwiderstands- und Kapazitätsmessungen an der Froschhaut.** — Nach Überschreiten des Abhängigkeitsbereiches (Initialkapazität), der für Frequenzen über 800 Hz viel breiter als für niedrigere ist, steigt die Kapazität mit wachsender Brückenspannung an. Mit zunehmender Temperatur wächst die Kapazität und sinkt der Widerstand und umgekehrt ($Q_{10} \sim 2$). Während unter Narkotikumwirkung mittlerer Konzentration bei Meßfrequenzen über 800 Hz die Kapazität gesenkt wird (Gildemeister), steigt sie bei Frequenzen von 50 bis 400 Hz, und mittlere Frequenzen ergeben in Bestätigung von Befunden bei Schmerl und Biskupski, wahrscheinlich durch Superposition beider Vorgänge, nacheinander eine Zu- und Abnahme der Kapazität (vielleicht wird das Verhalten bei niedrigen Frequenzen vornehmlich durch Diffusions-, bei hohen durch Doppelschichtenkapazität bedingt). Vergleichende quantitative Untersuchungen der Rhodanpermeabilität bei geringerem bzw. höherem Chloroformzusatz ergeben eine verringerte bzw. erhöhte Durchlässigkeit.

56. H. Schriever, **Über Erregbarkeitsänderungen des Nerven beim Übergang von nichtrhythmischer zu rhythmischer Reizbeantwortung.** — Die Erregbarkeit von Nerven läßt sich durch Temperaturänderungen, chemische, osmotische, elektrische Beeinflussungen usw. zu nichtrhythmischer oder rhythmischer Beantwortung umstimmen. [Durch die ungenügende Unterscheidung dieser Verhältnisse erklären sich sicher viele Literaturwidersprüche.] Stärke- und Zeitbedarf an Strom ändert sich bei solchen Nerven meist wenig, wohl aber der Steilheitsbedarf. Während die Rhythmizität ausgesprochener wird, nehmen die Einschleichzeiten regelmäßig stark zu, und zwar steigen bei Reizung mit exponentiellem Stromanstieg die Kurven von Nebenschlußkapazität gegen Spannung im ersteren Falle in weitem Bereiche linear, im andern anfangs schnell und dann immer langsamer. Der „Zeitenquotient" Einschleichzeit/Chronaxie ist im ersteren Falle nahezu konstant (besonders eindrucksvoll bei Untersuchung des Einflusses der Temperaturänderungen!), im andern viel größer und sehr veränderlich. Danach sind die Einschleicherschei-

nungen sicher verschiedener Natur (Kritik an der Hill'schen Verwendung des Begriffes der „Akkommodation").

57. K. S. Cole und H. J. Curtis, **Elektrischer Widerstand von Nitella während der Erregung.** — Der Membranwiderstand der langen Einzelzellen des Objekts entspricht jenem einzelner Nervenfasern, nur daß sich die Erregungswellen langsamer fortpflanzen. Erweiterung der Technik auf die Impedanzkurven zeigt, daß sich die normale Wandkapazität von 0,9 Mikrofarad/cm² ohne Wechsel des Phasenwinkels um 15 Proz. vermindert, während der Widerstand von 10^5 Ω/cm² auf 500 Ω während der Erregungswelle abnimmt (Lit. s. Nr. 51).

58. R. S. Dow, **Die elektrische Tätigkeit des vorderen Gehirnlappens.** — In Fortsetzung der Versuche von E. J. Adrian (J. Physiology **33**, 32, 1935) ausgeführte oszillographische Untersuchungen nach Beeinflussung des Aktionspotentials an Gehirnrinden von 44 Katzen (vgl. vorläufigen Bericht in C. R. Séances Soc. Biol. Paris 1938).

59. R. Jung und A. E. Kornmüller, **Die mehrfache Ableitung subkortikaler Potentialschwankungen.** — Durch mehrfache Ableitung mit gleichzeitiger Registrierung werden zentralnervöse Erregungsabläufe in subkortikalen Kernen (vor allem Striatum, Thalamus) und tiefer gelegenen, durch Trepanation schwer erreichbaren Rindengebieten untersucht. Nach Sinnesreizen sind charakteristische, lokalisatorisch wechselnde Befunde, nach Injektion geringster Strychninmengen mittels besonderer Hohlnadelelektroden lokalisierte Potentialschwankungen („Krampfströme") erhalten worden.

60. Fr. A. Gibbs, **Das Gehirn als System chemischer Oszillatoren.** — Nach der ausführlichen Untersuchung dreidimensionaler Modelle beruht die elektrische Aktivität der Gehirnrinde auf der Tätigkeit einer großen Zahl chemischer Schwingungskreise von verschiedenen natürlichen Perioden, aber ähnlicher Beantwortung gegebener Faktoren, die bei Einwirkung auf irgendeine Frequenz alle andern in derselben Richtung, wenn auch nicht in gleichem Grade, beeinflussen.

61. H. Schaefer, **Der Zusammenhang zwischen Elektrotonus und Reizgesetzen am Muskel.** — Das katelektrotonische Potential des Frosch-Sartorius ergibt beim Abgreifen von der Kathode gegen einen möglichst weit entfernten indifferenten Punkt eine Exponentialkurve; die Halbwertszeit entspricht größenordnungsmäßig der α-Chronaxie (Lucas) und derjenigen der Muskelfaser selbst (Rushton); Schwellenbedingung an der Muskelfaser ist die Entstehung eines bestimmten katelektrotonischen Potentials. Aus den erörterten Beziehungen der elektrotonischen Zeitkonstanten zu mechanischer Zuckung und Aktionsstrom wird die Möglichkeit chemischer Erregungsübertragung abgeleitet (Pflügers Arch. **237**, 722, 737, 1936).

62. B. J. Krijgsman, **Aktionspotentiale von Gastropodennerven.** — An den von der bindegewebigen Scheide isolierten Nerven von Helix pomatia sind elektrische Reizungen vorgenommen und Messungen der Aktionspotentiale unter verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt worden. Trotz vielfacher Übereinstimmung im Verhalten mit Vertebratennerven wird zum Unterschied von solchen festgestellt, daß hier nicht die Alles-oder-nichts-Regel zutrifft, sondern eine auf verschiedene Weise gezeigte Leitungsabnahme vorkommt. Rheobasie und Chronaxie sind nur auf den Reizungspunkt anwendbare Begriffe. Ein zweiter Schwellenwert wird nicht erreicht. Die vorgeschlagene Deutung nimmt an, daß die begrenzte Reizbeantwortung primär ist und bei niederen Tieren mit wenig entwickeltem Leitsystem zur Regelung der Reflexe ausreicht.

63. P. Chauchard, **Reizbarkeitsveränderungen und Blockieren der Leitung in den Nerven.** — Durch Messungen der Chronaxie wird die Förderung der Nervenblockierung durch Nikotin, Spartein, Solanin und die Hemmung durch Strychnin sowie die antagonistische Beeinflussung durch die beiden Arten von Agentien verfolgt (J. Physiol. USSR. **22**, 561, 1937; C. R. Séances Soc. Biol. **124**, 1290, 1937).

64. M. Gürsching, **Elektrische Begleiterscheinungen der Blutkörperchensenkung.** — Von Gesamtblut oder Erythrozytensuspensionen entstehen zwischen verschiedenen Niveauunterschieden der Senkungssäule mit unpolarisierbaren Elektroden meßbare Potentialdifferenzen von einigen hundert Mikrovolt, deren zeitliche Änderung zu den Hauptphasen des Senkungsprozesses und zu den seinen Ablauf beeinflussenden Faktoren (Konzentration und Ladung der Erythrozyten) in Beziehung steht.

65. F. Haurowitz, **Ladung und Struktur löslicher Eiweißmoleküle.** — Es wird die vom Verf. entwickelte Einteilung der Sphäro- und Linearkolloide*) (s. Kolloid-Z. **74**, 208, 217, 1936) und seine experimentell unterbaute Vorstellung der ionischen Endo- und Exogruppen bei Aggregation, Löslichkeit, Denaturierung und Flockung der Eiweiße besprochen (s. Kolloid-Z. **77**, 65, 1936). Gegen die von D. M. Wrinch (Nature **139**, 972, 1937) vorgeschlagene Vorstellung von deren Zykloltheorie, nach welcher in den Proteinen Schichten von Zyklolen angenommen werden, die durch Hauptvalenzbindungen zwischen enolisierten Peptidbindungen geschlossen werden, sprechen quantitative Bestimmungen der Methyl- und Azetylzahl; daraus ergibt sich nämlich, daß solche Zyklole im Eiweißmolekül nicht oder nur in unwesentlicher Menge vorkommen können.

---

*) Anm. der Redaktion: In Übereinstimmung mit Prof. Astbury empfiehlt der U. statt der nicht glücklichen obigen Bezeichnungen die Termini: Korpuskulare und fibrillare Kolloide.
Wo. O.

Bücherbesprechungen.

The Physics and Chemistry of Surfaces by N. K. Adam. 2nd edition. 402 Seiten. (Oxford 1938, Clarendon Press.) Preis 22 sh. 6 d.

Die vor 8 Jahren erschienene erste Auflage dieses Buches des ausgezeichneten Filmforschers ist ausführlich in dieser Zeitschrift (**54**, 101) besprochen worden, so daß die Leser unserer Zeitschrift über die Vorzüge dieses Buches, aber auch über seine Eigenarten unterrichtet sind. In der vorliegenden 2. Auflage ist viel neues Material hinzugekommen, und in fast allen Kapiteln bemerkt man Verbesserungen und Vervollständigungen. Freilich, innerhalb von 400 Seiten ist es heute nicht mehr möglich, dem ungeheuren Umfang von Grenzschicht- und Filmforschung in extenso gerecht zu werden. Entweder muß man in diesem Rahmen nur die allgemeinsten Resultate bringen oder aber sich mit einer subjektiven Auswahl des Materials begnügen. Das vorliegende Buch entspricht vielleicht mehr der zweiten Möglichkeit, auch wenn der Verf. gelegentlich umfangreiche Literaturangaben über Gebiete, die er nicht im Text besprechen kann, in Fußnoten zusammenfaßt.

Die besonderen Vorzüge des Buches liegen in der besonders guten Zusammenfassung der englischen Literatur und – naturgemäß – in der ausgezeichneten Darstellung der Eigenschaften monomolekularer Filme, ein Gebiet, auf dem der Verf. anerkannter Meister ist.

Wo. Ostwald.

An Introduction to Industrial Rheology by G.W. Scott Blair. 143 Seiten, 20 Figuren. Vorwort von E. C. Bingham. (London, J. u. A. Churchill, 104 Gloucester Place W. 1.) Preis 7 sh. 6 d.

Diese kurze Einführung in die industrielle Fließkunde ist eine sehr erfreuliche Neuerscheinung. Der Verfasser, bekannt durch eine ganze Reihe eigener viskosimetrischer bezw. überhaupt rheologischer Untersuchungen an Bodendispersionen, Mehlteigen, Honig usw., hat es verstanden, auf den 140 Seiten in Kleinformat eine erstaunlich große Summe von experimentellen wie theoretischen Erkenntnissen zusammenzufassen. Er zeigt sich als sehr gut orientiert auch über die neueren Entwicklungen dieses wirklich nicht einfachen, auch phänomenologisch überaus reichhaltigen Gebietes, und es ist besonders erfreulich, daß er nicht nur das englisch-amerikanische Schrifttum, sondern z. B. auch die deutschen oder russischen Arbeiten mit Erfolg berücksichtigt, d. h. diese Arbeiten nicht nur zitiert, sondern sie wirklich auswertet. Zu jedem der 12 Kapitel wird übrigens eine gut ausgewählte Zusammenstellung der wichtigsten Originalarbeiten gegeben.

Das Büchlein eignet sich nicht nur zur ersten Einführung für Studenten und industrielle Fachgenossen, die sich in die technische Fließkunde, insbesondere also in die technische Viskosimetrie einarbeiten wollen, sondern es gibt auch für ältere Fachgenossen eine gute gedrängte Übersicht des jetzigen Standes dieser wichtigen Disziplin. Wie wichtig besonders in industrieller Hinsicht eine Kenntnis der Fließeigenschaften ist, sei durch die folgende, nicht einmal vollständige Aufzählung von Materialien gekennzeichnet, deren Fließeigenschaften mehr oder weniger ausführlich in vorliegendem Buche behandelt werden: Farben, Zahnpasten, Böden, keramische Massen, Bohrschlämme, Talk, Lacke, Stärkepräparate, Kohlenschlämme, Farbstofflösungen und -pasten, Zellulosederivate, Fette, Seifen, Öle, Bitumina, Milch, Sahne, Speiseeis, Käse, Eier, Kautschuk, Seide, Wolle, Haar, Amalgame, Metalle, geologische Systeme z. B. des Erdinnern usw.

Von kleineren Versehen sei zu Seite 105 erwähnt, daß zwar das Wort „Fließelastizität" von Szegvari stammt, die l. c. beschriebene Erscheinung indessen nicht von ihm sondern von H. Malss und dem Referenten an Schwefelschmelzen und Gummiarabikum-Solen aufgefunden wurde: Kolloid-Z. **63**, 305 (1933); **67**, 219 (1934).

Wo. Ostwald.

Virus und Viruskrankheiten bei Menschen, Tieren und Pflanzen. Von G. Seiffert. (Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 46.) XI und 221 Seiten mit 7 Abb. (Dresden und Leipzig 1938, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis RM 16.—, geb. RM 17.—.

Die in den letzten Jahren rapide fortschreitende extensive und intensive Virusforschung macht es selbst für den Fachmann sehr schwierig, das bisher Geleistete zu überblicken, um so mehr, als die zur Zeit vorhandenen größeren Lehr- und Handbücher dann abschlossen, als die intensive Virusforschung einsetzte.

Das vorliegende Buch von Seiffert ist berufen, diese Lücke auszufüllen. Seiffert hat es verstanden, auf engstem Raum eine ganz erstaunliche Fülle von Tatsachen zu bringen, die an Hand von über 1000 zitierten Literaturangaben des in- und ausländischen Schrifttums es jedem schnell ermöglichen, sich über ein bestimmtes Virus zu informieren. Eigene praktische Arbeiten auf diesem Gebiete, die zur Entdeckung bisher noch nicht bekannter filtrierbarer Lebewesen in unserer Außenwelt führte, ermöglichten dem Verfasser in knappster Form, das Wichtigste der Technik zu bringen, was viele Leser dankbar begrüßen werden. Auch die kritische Einstellung des Verfassers und der Hinweis auf vieles, was weiterer Nachprüfung bedarf, macht das Buch auch dem Forscher wertvoll.

Zunächst wird in einem allgemeinen Teil das allen Virusarten gemeinsame und das, was sie von den Bakterien trennt, in Zusammenhang und unter Anknüpfung an frühere Forschung besprochen. Hier wird auch ausführlich das mehr Medizinische betr. Pathogenese der Viruskrankheiten, ihre Epidemiologie und ihre Bekämpfung durch Schutzimpfung und die Immunität erörtert, was dann in dem speziellen Teil noch für jede einzelne Viruskrankheit ergänzt wird.

Es gibt unter den Viruskrankheiten der Menschen und Tiere bereits erstaunlich viele, bei denen die Virusätiologie als sichergestellt gelten dürfte. Ihre Zahl nimmt noch stetig zu, denn es gibt noch viele Krankheiten, für die manche Forscher ein Virus verantwortlich machen, ohne daß es bisher geglückt ist, den sicheren Nachweis zu erbringen. Auch diese Krankheiten werden weitgehend von Seiffert mitberücksichtigt im Bestreben, auch da möglichst vollständig zu sein, wo vielleicht spätere Forschung zu anderen Ergebnissen kommt. Das gilt u. a. für das noch so heiß umstrittene Gebiet der Krebsätiologie, was durch die Entdeckung der Virusätiologie mancher Neubildungen bei Tieren einen erheblichen Auftrieb erfahren hat.

Die gesonderten Abschnitte, die Seiffert den wirtschaftlich so wichtigen Viruskrankheiten der Insekten und der Pflanzen gewidmet hat, erhöhen den Wert des Buches beträchtlich, da die üblichen Lehr-

bücher der Bakteriologie darüber bisher nichts zu bringen pflegten. Die Erforschung der Viruskrankheiten der Pflanzen hat ja bekanntlich in der Darstellung des Virus der Tabakmosaikkrankheit in kristallinischer Form durch Stanley zu Ergebnissen geführt, die wegen ihrer Merkwürdigkeit auch weiteren Kreisen bekannt wurden und deren Bedeutung weit über den Rahmen der Virusforschung hinaus auf tiefe Probleme der Biologie hinweisen. Der Vollständigkeit des Buches entsprechend hat Seiffert auch die virusähnlichen Organismen berücksichtigt, von denen man heute noch nicht weiß, wohin man sie einzugliedern hat. Es sind das z. T. eigenartige Formen, die man auch bei Bakterien finden kann und Anlaß gaben, gewisse Entwicklungsvorgänge bei Bakterien anzunehmen. Das Auftreten kleinster filtrierbarer und für sich existenzfähiger Formen von sonst nicht filtrierbaren Bazillen dürfte erwiesen sein. Auch darüber finden sich im Buche von Seiffert wertvolle Hinweise. Diese Forschungen sind noch im Fluß und nur weniges ist bisher darüber bekannt, weil die Zahl der Forscher, die sich mit dem Studium dieser kleinsten Formen befaßt, noch klein ist. Aber hier scheint der Schlüssel zu liegen für das Verständnis des heute noch so umstrittenen Bakteriophagenproblems, ganz abgesehen von der Wichtigkeit dieser Fragen für die Epidemiologie und Bekämpfung vieler Infektionskrankheiten. Seifferts Buch bietet in dieser Hinsicht eine Fülle von Anregungen und ist auf Grund der Reichhaltigkeit des Gebotenen gut in der Lage, für solche, die ein großes Handbuch nicht zur Verfügung haben, dieses zur Orientierung auf dem großen Gebiete der Virusforschung zu ersetzen. Schmidt (Marburg).

Ergebnisse der biophysikalischen Forschung. Von B. Rajewsky. **1. Band: Ultrakurzwellen in ihren medizinisch-biologischen Anwendungen.** Von H. Dänzer, H. E. Hollmann, B. Rajewsky, H. Schaefer und E. Schliephake. 308 S. mit 88 Abb. und 24 Tab. (Leipzig 1938, Verlag Thieme.) Preis RM 19.—, geb. RM 21.—.

Der vorliegende Band der „Ergebnisse der biophysikalischen Forschung" bringt einen Überblick über den augenblicklichen Stand der Kurzwellentherapie. Bei starker Beschränkung auf das Wesentliche wird eine gut geordnete und geschlossene Darstellung gegeben sowohl von der Theorie der Kurzwellen wie auch von ihrer praktischen Auswertung. Dabei sind die Ausführungen so allgemein verständlich gehalten, daß das durch möglichst wenig mathematische Erörterungen beschwerte, dafür mehr qualitative Bild der physikalischen Vorgänge im Hochfrequenzfeld nicht nur dem Physiker und Biophysiker, sondern auch den Vertretern der Nachbardisziplinen wie dem interessierten Nichtfachmann sichtbar wird.

Eine erfolgreiche Bearbeitung der Probleme ist gewährleistet und eine Synthese zwischen bisher auseinanderstrebenden Forschungsrichtungen wird gefunden durch Heranziehung von Mitarbeitern, die auf Grund umfangreicher eigener Arbeiten den Stand der Forschung überblicken.

Im ersten Kapitel gibt H. Schaefer eine Schau über die physikalischen Grundlagen der Ultrakurzwellentherapie. Nach kurzer, aber äußerst klarer und verständlicher Einführung in die allgemeinen Grundbegriffe der Elektrizitätslehre geht Sch. ein auf technische Fragen der Ultrakurzwellen-Erzeugung für medizinisch-biologische Anwendungen, beschrieben werden Aufbau und Arbeitsweise der Ultrakurzwellenapparate, und dabei wird auch die Frage Röhren- oder Funkenstreckenapparat erörtert. Weitere Abschnitte beleuchten die Kondensatorfelddurchflutung biologischer Körper, geprüft und dargelegt wird der Einfluß äußerer Bedingungen auf die Energieverteilung im Kondensatorfeld und der Einfluß der Schichtstruktur biologischer Körper auf die Verteilung der Hochfrequenzenergie im Gewebe; damit werden Fragen aufgeworfen, die die Klärung der äußeren Bedingungen der Hochfrequenzwirkung im Körpergewebe zum Ziele haben. Erwähnung verdienen die Ausführungen über Anordnung des Kondensatorfeldes, über Form, Größe und Material der Elektroden, Spulenfeldbehandlung, Dosierungsmessung und die Behandlung der Frage der selektiven Kurzwellenbehandlung und damit des Prinzips der selektiven Erwärmung.

Im zweiten Kapitel beantwortet Rajewsky die Frage nach der Bedeutung der Zellstruktur des Gewebes für seine elektrischen Eigenschaften. Auf Grund eingehender experimenteller Untersuchungen gibt Verf. eine zusammenfassende Darstellung der physikalischen Vorgänge, die sich in einem zusammengesetzten, dem biologischen Gewebe ähnlichen Körper bei seiner Durchflutung mit Hochfrequenz abspielen, mit einer Deutung der hochfrequenten Stromleitung und Energieumwandlung im Körpergewebe. Diese Untersuchungen führen zu folgenden Problemstellungen:

1. physikalische Vorgänge der Feld- und Stromverteilung im durchfluteten Körperteil
↓
2. physikalische Vorgänge der Umwandlung der Hochfrequenzenergie in andere wirksame Energieformen
↓
Wärme — athermische Vorgänge
↓
3. physiologische Reaktionen im behandelten Körper
↓
4. klinische Reaktionen = therapeutische Wirkungen.

Eine rein theoretische Behandlung des Problems über das Verhalten biologischer Körper im Hochfrequenzfeld gibt Dänzer im dritten Kapitel. An Bedeutung gewinnt die aufgestellte Theorie durch die mit aufgeführten Hinweise auf die bereits gefundenen Ergebnisse experimenteller Untersuchungen.

In den ersten drei Kapiteln wird immer wieder die Überlegenheit der kürzesten Wellen, d. h. der Dezimeter- und Zentimeterwellen gezeigt. Wenn aber auch bewiesen wird, daß die untere Grenze für den Anwendungsbereich des Kondensatorfeldes bei 1 m Wellenlänge liegt, dann müssen neue Wege der Erzeugung und der Applikation dieser kürzesten Wellen gefunden werden. Hollmann zeigt sie im 4. Kapitel. Er geht ein auf die theoretische und zum Teil auch schon praktischen Möglichkeiten. Abschließend gewährt der Begründer der Kurzwellentherapie Schliephake auf Grund seiner zehnjährigen klinischen Erfahrungen im fünften Kapitel einen kritischen Überblick über Indikationen, Gegenindikationen und Erfolge mit dieser Behandlungsmethode.

Das Buch gibt ein geschlossenes Bild über den heutigen Stand der Theorie, über die Technik und die Praxis der Ultrakurzwellenbehandlung. Es ist ein Wegweiser für alle, die sich mit Kurzwellen praktisch oder rein theoretisch näher befassen. Es ist gleich

wertvoll als erste Einführung, als sicherer Leitfaden wie auch als zuverlässiges Nachschlagewerk.

Kielhorn (Frankfurt a. M.)

Die Eiweißkörper des Blutplasmas. Unter Mitarbeit von H. Bennhold-Hamburg, G. v. Farkas-Budapest, T. Geill-Kopenhagen, T. Hafström-Stockholm, E. B. Hatz-Szeged, R. Jürgens-Berlin, K. Klinke-Breslau, A. Korányi-Szeged, E. Kylin-Jönköping, R. E. Liesegang-Frankfurt a. M., St. Rusznyák-Szeged, herausgegeben von Doz. Dr. H. Bennhold, Dr. E. Kylin, Prof. Dr. St. Rusznyák. X, 470 Seiten mit 59, z. T. farbigen Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1938, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis RM 38.—, Ganzl. RM 40.—.

Schon längst war es notwendig geworden, die Ergebnisse der Forschungen über die Plasmaeiweißkörper zu sammeln und kritisch zu sichten. In hervorragendem Maße ist die Lösung dieser Aufgabe den Verfassern des vorliegenden Buches gelungen.

Es werden im allgemeinen Teil abgehandelt: die physikochemischen und physiologischen Grundbegriffe, der Ursprung der Plasmaeiweißkörper, die Bestimmungsmethoden der Bluteiweiße, die Fällungen der Blutproteine, der Kolloiddruck des Blutes und die Vehikelfunktion der Bluteiweißkörper. Der zweite, klinische Teil zerfällt in folgendeAbschnitte: normale und pathologische Eiweißgrenzwerte, Plasmaeiweiße und Ödem, Plasmaeiweißkörper und Albuminurie, Serumeiweiß und serologische Reaktionen, pathologische Eiweißreaktionen im Blut, Plasmaeiweiß und Blutgerinnung.

Jedes einzelne Kapitel birgt soviel Wissenswertes, daß es im Original nachgelesen werden muß. Im einzelnen seien nur noch einige kritische Bemerkungen hinzugefügt: Wenn Hatz bei den Bestimmungsmethoden der Bluteiweiße immer wieder darauf hinweist, daß durch den Zusatz gerinnungshemmender Salze ein Rückschluß auf das native Serum sehr gewagt sei, so möchte ich auf eine vom Referenten angegebene Methode hinweisen, die diese Schwierigkeiten dadurch umgeht, daß sie einen Refraktometer benutzt, dessen Keil nicht aus Glas, sondern aus dem die Gerinnung verzögernden Material „Athrombit" besteht (Hersteller: Zeiss, Jena). Für die Blutkörperchensenkungsreaktion gilt das gleiche. Ich verweise auf die Arbeit meines Mitarbeiters Pezold, „Die natürliche Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit ohne Zitratzusatz nach Lampert und ihre Bedeutung für die ärztliche Praxis" (Z. ges. exp. Ther., Berlin 1936). Wir sollten auch von anderer Seite größere Reihenuntersuchungen mit dem Universalthrombometer (Hersteller: Braun, Melsungen) durchführen, bei dem es gelingt, durch Anwendung einer Bernsteinpipette die Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit ohne Zitratzusatz auszuführen.

Während besonders ausgezeichnet die Abschnitte von Liesegang, Kylin und Jürgens sind, ist der der Blutgerinnung folgende Retraktionsvorgang (Synärese) m. E. zu kurz abgehandelt, er ist gerade für die Praxis von allergrößter Bedeutung. Ein Hinweis auf die Bedeutung der Synärese für die so heimtückische Embolie, die Nierensteinerkrankungen, die häufig zur Erblindung führende Netzhautablösung, die Arthritis deformans u. a. m. wäre in einer zweiten Auflage zu ergänzen. Ebenso vermisse ich bei der Besprechung des Fibrinogens und des Fibrins die so bedeutungsvollen Arbeiten von Apitz.

Im übrigen aber sei nochmals darauf hingewiesen, daß wir in dem vorliegenden Buch endlich eine ausgezeichnete Zusammenfassung vor uns haben, die jeder, der sich mit den Eiweißkörpern des Blutplasmas beschäftigt, lesen sollte.

Lampert (Frankfurt-Bad Homburg).

Die chromatographische Adsorptionsmethode, Grundlagen, Methodik, Anwendungen. Von Prof. Dr. L. Zechmeister und Privatdozent Dr. L. v. Cholnoky, Chemisches Institut der Universität Pécs (Ungarn). Zweite, wesentlich erweiterte Auflage, 354 Seiten mit 74 Abbildungen. (Wien 1938, Verlag von Julius Springer.) Preis geb. 19.80.

Der schöne Leitfaden der chromatographischen Adsorptionsmethode ist schon nach anderthalb Jahren in zweiter Auflage erschienen, ein Zeichen, wie unentbehrlich das Büchlein für viele Chemiker geworden ist. Die große Verbreitung, welche die seit 1931 sozusagen wiederentdeckte Methode in den Laboratorien gefunden hat, geht auch daraus hervor, daß in der zweiten Auflage des Buches etwa 200 neue Arbeiten berücksichtigt worden sind, darunter auch die Anwendungen auf anorganische Stoffe. Eine Methode, der man neben vielen anderen Ergebnissen die Aufteilung der Karotine und die Reindarstellung des natürlichen Vitamins D_3 verdankt, wird sicherlich auch auf Gebieten entscheidende Fortschritte bringen, auf denen sie bisher nur wenig herangezogen wurde, wie etwa in der Enzymchemie. — Es wäre erwünscht, in einer späteren Auflage im geschichtlichen Abschnitt auch auf das Verdienst von Chr. Fr. Schönbein hinzuweisen. Dieser vielseitige Forscher zeigte schon 1861, daß beim kapillaren Aufsteigen eines gelösten Farbstoffgemisches in einem Filtrierpapierstreifen sich die einzelnen Farbstoffe in scharfen Zonen abscheiden. Das war der Versuch, aus dem später Schönbein's Schüler Goppelsroeder die „Kapillaranalyse" entwickelte. Die präparative Auswertung des Verfahrens rührt selbstverständlich erst von Tswett her, aber das Prinzip, die Adsorption aus einer strömenden Lösung, ist schon in den alten Versuchen enthalten.

W. Langenbeck (Greifswald).

Elektrische Isolierstoffe. Heft 114 der Sammlung Vieweg. Von Paul Böning. 134 Seiten mit 94 Abbildungen. (Braunschweig 1938, Verlag Friedrich Vieweg & Sohn.) Preis RM 8.80.

Die zunehmende elektrische Beanspruchung der Isolierstoffe hat es mit sich gebracht, daß man diese eingehenderen Untersuchungen unterzogen hat. Es war schon längst bekannt, daß die Dielektrizitätskonstante der Oberflächen- und Durchgangswiderstand nicht genügten, um einen Isolierstoff zu kennzeichnen. K. W. Wagner baute die Theorie für geschichtete Isolierstoffe aus. P. Debye erweiterte die theoretischen Auffassungen durch seine Dipoltheorie. Es war aber noch nicht möglich, alle Erscheinungen mit Hilfe dieser Anschauungen zu erklären. P. Böning, der Verfasser des vorliegenden Buches, hat schon lange neue Auffassungen über die Vorgänge in den Isolierstoffen veröffentlicht. Es ist durchaus erfreulich und zu begrüßen, daß er sich dazu bereit gefunden hat, die Ergebnisse zusammenzufassen und in Buchform herauszugeben.

Böning geht von der Tatsache aus, daß vor allem der Dispersitätsgrad der Einzelbestandteile der Isolierstoffe und die damit zusammenhängenden Grenzflächenerscheinungen berücksichtigt werden müssen, wenn man das Verhalten bei elektrischer Beanspruchung richtig erkennen will. Seine Anschauungen beziehen sich auf die Vorgänge an Diaphragmen. Die Stoffe selbst sind an den Vorgängen nicht beteiligt,

sondern nur die in den Kanälen enthaltenen Elektrolyte. An den Kanalwänden werden die Grenz- oder Haftionen adsorbiert. Dazu kommen dann die Ergänzungsionen, die freier beweglich sind und auch Gleitionen genannt werden. Je nach der Art des Kanalsystemes unterscheidet man drei verschiedene Gruppen von Isolierstoffen und damit auch verschiedenes Verhalten der einzelnen Ionenarten. Es ist Böning gelungen, durch bestimmte Meßverfahren die Spannungsverteilung, die Rückspannung und den Rückstrom, die dielektrischen Verluste und den elektrischen Durchschlag zu erklären. Es ist auf Grund der neuen Anschauungen nicht nötig, bestimmte neue Annahmen zu machen für die verschiedenen Erscheinungen an elektrischen Isolierstoffen, sondern sie können alle unter einen einheitlichen Gesichtspunkt gebracht werden.

Das Buch ist daher allen Interessenten bestens zu empfehlen, da es eine Anschauung vermittelt, die wirklich eine bessere Erklärung der Vorgänge in Dielektriken zu geben vermag. Stäger (Baden, Schweiz).

Verfahrenstechnik. Beihefte zur VDI.-Zeitschrift. Schriftenfolge für Chemie-Ingenieure, Apparatebauer und verwandte Berufe. Folge 1938, Heft 4. DIN A 4, 34 Seiten mit 47 Bildern. (Berlin 1938, VDI-Verlag GMBH.) Preis brosch. RM 2.75 (VID-Mitgl. RM 2.50).

In diesem Heft wird behandelt:

Die Mechanische Flüssigkeitsabscheidung. Von E. Hegelmann;

Die Trocknung fester Stoffe als Problem der kapillaren Feuchtigkeitsbewegung und der Dampfdiffusion. Von O. Krischer;

Die Gewinnung von Wasser aus Koksofengas. Von V. Fischer; und

Der Wärmeübergang in Regeneratoren. Von H. Glaser.

Hier interessieren in erster Linie die beiden ersten Beiträge. Hegelmann bringt eine beachtenswerte Gliederung, nach der Flüssigkeiten abgetrennt werden können durch Absatzbewegung, Filter- und Auspreßvorgänge, wobei die dabei auftretenden oder den Vorgang einleitenden physikalischen Kräfte im wesentlichen die folgenden sind: Massenkräfte, die Schwerkraft, die Schleuderkraft und Schwingungen (Ultraschall), dann hydraulische Flächendrücke, d. h. technischer Druck oder Vakuum, Oberflächenkräfte, wie Adsortpion und Kapillarwirkung, und endlich elektrische Kräfte, wie Elektrophorese und Elektroosmose. Dazu werden dann auch noch Beispiele gegeben. Krischer stellt mathematische Ableitungen über den Trocknungsvorgang an und zeigt, daß bei gegebenen äußeren Bedingungen sich eine annähernd gleichmäßige Trocknungsgeschwindigkeit so lange aufrecht erhalten läßt, bis eine nur von den Kapillaritätseigenschaften des Gutes abhängige Grenze erreicht ist. J. Reitstötter (Berlin).

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 84 und 85

(1938)

O. = Original-Abhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (84 oder 85) an, die zweite die Seitenzahl.

Abderhalden, E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden: Methoden zum Studium der Funktionen der einzelnen Organe des tierischen Organismus. B. **84**, 120

Abegg, R., F. Auerbach und J. Koppel, Handbuch der anorganischen Chemie. B. **84**, 378

Abrahamczik, E., s. E. Dittler

Abramson, H. A., und L. S. Moyer, Elektrokinetische Phänomene. R. **85**, 94

Adam, N. K., The Physics and Chemistry of Surfaces. B. **85**, 359

Adler, H., G. Klein und F. K. Lindsay, Entfernung von Fluoriden aus Trinkwasser durch Trikalziumphosphat. R. **84**, 117

Aldinger, W., s. E. Sauer

Alexejewski, J. W., und W. K. Sserebrenny, Adsorptionskapazität gegenüber dampfförmigen Stoffen von Tonen aus verschiedenen Gegenden der UdSSR. R. **84**, 234

Allan, R. W., s. C. L. Mantell

Andreasen, A. H., Die kolloiden Anteile des Mahlgutes. R. **84**, 118

Andrejew, N. N., Bedingungen der Bildung von Hydrosolen. R. **84**, 369

Apitz, K., Pathologische Physiologie der Blutgerinnung. O. **85**, 196

Applebaum, S. B., und R. Riley, „Zeo-Karb H." Neue Methode der Wasserbehandlung zur Entfernung von $NaHCO_3$. R. **84**, 116

Arbusow, K. N., und B. N. Grebentschikow, Untersuchung der Schaumbeständigkeit: Kinetik der Schaumsynärese. R. **84**, 109

Arens, K., Manganablagerungen bei Wasserpflanzen als Folge des physiologisch polarisierten Massenaustausches. R. **84**, 114

Asurew, K., und N. Sserdjukowa, Die Eigenschaften von Emailschlicker: Sekundäres Fließen und Thixotropie. R. **84**, 110

Auer, L., Kolloidchemie trocknender Öle. R. **84**, 376

Auerbach, F., s. R. Abegg

Bach, N. A., und A. A. Rakow, Elektrochemie der Platinsole: Die Natur der elektrischen Leitfähigkeit der Sole. R. **84**, 109
— und A. W. Simin, Umladung aktiver Kohle in einer Sauerstoffatmosphäre. R. **84**, 233
Badenhuizen, N. P., s. K. H. Meyer
Bailey, A. J., Die mechanische Bindefähigkeit von Lignin und Zellulose. R. **84**, 114
— K., Ein wasserlösliches Derivat des Edestins und seine Bedeutung für die Theorie der Protein-Denaturierung. R. **85**, 88.
Bain, J. W. Mc, Die Bestimmung von Sedimentationsgeschwindigkeit und Sedimentationsgleichgewicht in Zentrifugen und durchsichtigen Ultrazentrifugen. R. **84**, 371
— und M. E. L. Mc Bain, Abhängigkeit der Viskosität von der Gestalt kolloider Teilchen und großer Moleküle. R. **84**, 233
— und Ts Ming Woo, Löslichkeit öllöslicher Farbstoffe in wässerigen Lösungen stabiler Schutzkolloide als Beispiel echten reversiblen Gleichgewichtes. R. **84**, 370
— und D. A. Scott, Mizellarstruktur und ihre Beziehung zur Zellulose. R. **85**, 89
Balarew, D., Absorption von Elektrolyten an heteropolaren Oberflächen. R. **85**, 88
Balaschowa, N. A., und N. A. Bach, Elektrochemie der Platinsole: Positive Platinsole. R. **84**, 368
Bally, J., Glas und Aluminium. R. **84**, 374
Balsbaugh, J. C., R. G. Larsen und J. L. Oncley, Elektrische und chemische Studien über Öloxydation. R. **84**, 115
Bärlund, H., Einfluß des Äthyläthers auf die Permeabilität der Chara-Zellen. R. **84**, 113
Barnes, C. E., Die chemische Natur des Schellacks. R. **84**, 376
Barnet, W. J., s. K. A. Kobe
Bäßler, K., und K. Täufel, Die Feinheit der Mahlung des Kaffees in ihrer Auswirkung auf Extrakt und Koffeingehalt. R. **84**, 116
Bauer, M., Verhütung von Silikose durch metallisches Aluminium. R. **84**, 112
Bayer, F., Gasanalyse. B. **84**, 378
— F. W., und E. v. Philipsborn, Untersuchung der Klebrigkeit der lebenden Leukozyten als bioklimatische Arbeitsmethode. R. **84**, 373
Baylis, J. R., Silikate als Mittel zur Koagulation. R. **85**, 97
Beckel, A. C., G. H. Brother und L. L. Mc Kinney, Plastische Massen auf Eiweißbasis, hergestellt aus Produkten der Sojabohne. R. **84**, 375
Bennhold, H., Die Kolloide des Blutes in ihrer funktionellen Bedeutung für das Transportgeschehen im Organismus. O. **85**, 171
— u. a., Die Eiweißkörper des Blutplasmas. B. **85**, 361
Berberich, L. J., Einfluß von elektrischen Gasentladungen auf Kohlenwasserstofföle. R. **84**, 115
Berkman, S., J. C. Morrell und G. Egloff, Inhibitors in Catalysis. The Phenomenon of Catalysis. Promoters and Poisons in Catalysis. B. **84**, 119
Bethe, A., Die zentralen und peripheren Verbindungen der Nervenelemente, gesehen vom Standpunkt des Physiologen. R. **85**, 94
— Rhythmik und Periodik, besonders im Hinblick auf die Bewegungen des Herzens und der Medusen. R. **85**, 94
Bikerman, J. J., Transport von Ionen in Gegenwart von Kolloiden. R. **85**, 88
Bock, H., s. G. G. Schneider
Bode-Ludwig, Chemisches Praktikum für Mediziner. B. **84**, 239
Boehm, G., Form der Fibrinmizellen in Lösung. R. **85**, 93
— R. M., Plastische Massen aus Lignin. R. **84**, 375
Boer, J. H. de, und J. D. Fast, Diffusion von Wasserstoff durch regenerierte Zellulose und einige Zellulosederivate. R. **84**, 366
Böning, P., Elektrische Isolierstoffe. B. **85**, 361
Boresstnewa, S. Ja., und W. A. Kargsin, Mechanismus der Adsorption von Elektrolyten durch Aluminiumoxyhydrat. R. **84**, 368
Borriß, H., Die Beeinflussung des Streckungswachstums durch Salze. R. **84**, 112
Bourgois, P., Die amerikanische Kautschukindustrie. R. **84**, 375
Bradley, T. F., E. L. Kropa und W. B. Johnston, Trocknende Öle und Harze, R. **84**, 115
Brandt, H.-M., Die Veränderung von Glasflächen durch Schleifen und Polieren. R. **84**, 367
— O., Einige grundlegende Gesichtspunkte zur Erkenntnis des Fließ- und Lagerzustandes von Stauben. O. **85**, 24
Brewig, A., Permeabilitätsänderungen der Wurzelgewebe, die vom Sproß beeinflußt werden. R. **84**, 112
Brill, R., und F. Halle, Das kautschukähnliche Verhalten eines Kunststoffes (Oppanol). R. **84**, 111
Brixel, E., s. F. Krczil
Brother, G. H., s. A. C. Beckel
Broughton, G., und L. Squires, Die Verfestigung von Bentonitsuspensionen. R. **84**, 368
— und C. S. Windebank, Agglomeration und Zähigkeit in verdünnten Lösungen. R. **84**, 370
Brussilowski, A. M., und B. A. Zarew, Die Gewinnung von lichtechten hochdispersen Bleichromaten. R. **84**, 237.
Bruyn, H. de, und J. Th. G. Overbeek, Reine Silberjodidsole. O. **84**, 186
— und S. A. Troelstra, Methodik der Elektrodialyse. O. **84**, 192
Bucher, R., Diffusionsanalyse am Blutplasmagel. R. **84**, 371
Budnikow, P. P., und L. G. Gulinowa, Wärme der gegenseitigen Einwirkung des Kalziumhydroxyds mit Kaolin, Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure. R. **84**, 236
Bugyi, B., Farbe und Fluroeszenz der Farbstoffe im kapillaranalytischen Bilde. O. **84**, 74
Bungenberg de Jong, H. G., G. G. P. Saubert und H. L. Booy, Einfluß der Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate. R. **84**, 113
— s. a. P. Koets
Bünning, E., Phototropismus und Carotinoide. R. **84**, 235
Burgsmüller, W., Festigkeitsuntersuchungen an Steinsalzkristallen. R. **84**, 372
Burrell, H., Organolithe. Organische basenaustauschende Stoffe. R. **84**, 117
Buyn, K. E. C., s. G. van Iterson jr.
Buzágh, A. v., Einfluß der Feinstruktur der Adsorptionsschichten auf die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen. O. **85**, 318
— und I. Zimmermann, Die Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe: Einfluß der Fettsäuren auf die Haftfähigkeit von Quarzteilchen in wässerigen Lösungen. O. **84**, 16

Carmody, W. H., W. Sheehan und H. Kelly, Synthetische Harze aus Steinkohlenteer-Kohlenwasserstoffen. R. **84**, 115
Chaikin, S., Der Mechanismus der Viskosität der Flüssigkeiten. R. **84**, 111
Chao, J., s. K. Kanamaru
Charin, S. J., Bestimmung der Größe von kolloiden Partikeln. R. **85**, 90
— und A. M. Schkodin, Anwendung der Photozelle zur Polydispersoidanalyse von Suspensionen. R. **84**, 234
— E. S. Fedorowa und N. P. Kriwkina, Polydispersitätsanalyse von Nickelkatalysatoren. R. **85**, 89
Cheesman, D. F., und A. King, Entmischung von Emulsionen. O. **84**, 100
Cholnoky, L. v., s. L. Zechmeister
Cholodowa, M., s. I. Markewitsch
Chomitsch, A. G., s. W. A. Stephanow
Chomse, H., und W. Lutzenberger, Organo-Phosphore mit anorganischem Grundmaterial. R. **84**, 373
Chrowther, J. A., Die biologische Wirkung der Röntgenstrahlen. Ein theoretischer Überblick. R. **85**, 95
Clark, G. L., Röntgenstrahlenanalyse der kleinsten Strukturen der lebenden Materie. R. **85**, 94
Coombs, C. E., s. R. N. Traxler
Copisarow, M., Das Liesegangphänomen als Quelle kolloider Materie. R. **84**, 236
Correns, C., W., und H. G. F. Winkler, Neue Versuche über Thixotropie. R. **85**, 89
Costeanu, V., s. K. Neumann
Cronheim, G., Wirkung von Strahlung auf Fermente und fermentative Prozesse. R. **85**, 94
Cuffey, J., Wirkung der Luftfeuchtigkeit beim astronomischen Arbeiten. R. **85**, 96

Dänzer, H., H. E. Hollmann, B. Rajewsky, H. Schaefer u. E. Schliephake, Ultrakurzwellen in ihren medizinisch-biologischen Anwendungen. B. **85**, 360
Dautrebande, L., E. Dumoulin und P. Angenot, Antiaerosol-Filter aus Alfapaste. Das Durchlässigmachen dieser Filter durch die Alterungsprobe mit Wasserdampf. Ihre Regeneration. Ihr Schutz gegen Feuchtigkeit durch eine Schicht einer entwässernden Substanz. R. **84**, 117
Davis, Ph. P., und W. G. France, Adsorption an den Grenzflächen in Kristall und Lösung. R. **85**, 90
Debye, P., Methoden zur Bestimmung der elektrischen und geometrischen Struktur von Molekülen. B. **84**, 239
Demenew, N., Einfluß der Xanthogenate auf die Benetzung des Schwefels. R. **84**, 367
— und N. Demjanowa, Die Eigenschaften dünner Metallschichten. R. **84**, 233
Demjanowa, N., s. N. Demenew
Déribéré, M., Die fluoreszierenden Mineralien: Fluorit. R. **84**, 373
Derjagin, B., Theorie der Wechselwirkung von Teilchen mit elektrischen Doppelschichten und die Theorie der aggregativen Stabilität lyophiler Kolloide und dispersen Systeme. R. **84**, 369
— und M. Kussakow, Experimentelle Untersuchungen über die Solvatation von Oberflächen und ihre Anwendung zur Entwicklung einer mathematischen Theorie der Kolloide. R. **84**, 233
Derr, R. B., Die Trocknung von Luft und technischen Gasen mit aktivierter Tonerde. R. **84**, 377
Dippel, C. J., und J. H. de Boer, Interlamellare Quellung von vakuumsublimierten CaF_2-Schichten durch adsorbiertes Zäsium. R. **84**, 109
Dittler, E., und E. Abrahamczik, Die mineralischen Absätze der Gasteiner Thermen. R. **85**, 91
Dogodkin, B. A., und B. M. Kowarskaja, Kolloidchemische Untersuchungen verschiedener Latexsorten. R. **84**, 375
Dominik, H., Vistra, das weiße Gold Deutschlands. B. **84**, 379
Doody, T. C., s. M. Randall
Doss, K. S. G., Alterung der Oberflächen von Lösungen: Aktivierte Anreicherung von gelösten Molekülen an der Oberfläche von Benzopurpurin-10 B-Lösungen. O. **84**, 138
Doyle, W. L., s. H. Holter
Dubrisay, R., Phénomènes colloidaux. B. **84**, 378
Dumanski, A. W., Die Hydrophilität der Kolloide und das gebundene Wasser. R. **84**, 369
— und J. D. Friedmann, Kinetik der Polymerisation und Koagulation. R. **84**, 370
— und O. W. Neumann, Die Anwendung des Interferrometers bei der Bestimmung des gebundenen Wassers. R. **84**, 367.
Dumoulin, E., s. L. Dautrebande
Düngern, M. v., Modellversuche zu zellulären Protoplasmastörungen mit Chloroformtropfen. R. **85**, 93

Eck, L., Vulkanisationsgeschichte. R. **84**, 237
Egloff, G., s. S. Berkman
Ehringhaus, A., Das Mikroskop. B. **84**, 238
Eigeless, N. A., Einfluß der Komponenten einer Mischung von Mineralien auf die Flotation der einzelnen Minerale. R. **85**, 95
Einecke, E., Gallium, Indium und Thallium. R. **84**, 374
Eirich, F., Physikochemische Charakterisierung pathologischer Serumeiweißkörper. O. **85**, 260
Ekwall, P., Potentiometrische Titrationen von Natriumsalzen der Fettsäuren. O. **84**, 284
— Konstitution der verdünnten Seifenlösungen: Die kristallinen Abscheidungen. O. **85**, 16
Elöd, E., und P. Etzkorn, Die Knitterfestigkeit von Kunstseiden. R. **84**, 237
Enders, C., Melanoidine. O. **85**, 74
Endrisch, O., s. F. Stather
Erasmus, P., Bildung und chemischer Bau der Kohlen. B. **84**, 240
Erbring, H., und H. Geinitz, Zellulose-Neutralsalzlösungen. R. **84**, 25
— — Aufschließung pflanzlicher Faserstoffe mit mehrwertigen Alkoholen. O. **84**, 215
— und K. Wenstöp, Stabilität von Organosolen. O. **85**, 342
Ermolenko, N., und D. Ginsburg, Beziehung zwischen Adsorption, Löslichkeit und Polarität des Lösungsmittels. R. **84**, 369
Errera, J., W. Oostveen und H. Sack, Magnetische Doppelbrechung von Eisenoxydsolen. R. **84**, 111
Etzkorn, P., s. E. Elöd

Fautrez, J., Die Anthrazytose der sauren Farbstoffe. R. **85**, 97
Fedorowa, E. S., s. S. E. Charin
Feigl, F., Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. B. **84**, 239

Fellenberg, Th. v., Nachweis von Gelatine in Käse. R. **85**, 97.
Findeisen, W., Die kolloidmeteorologischen Vorgänge bei der Niederschlagsbildung. R. **85**, 91
— Entstehen die Kondensationskerne an der Meeresoberfläche? R. **85**, 91
Fischer, M. N., Die kolloidchemische Analyse der serumdiagnostischen Spezifität. R. **84**, 373
Flach, E., Atmosphärisches Geschehen und witterungsbedingter Rheumatismus. B. **84**, 240
Fokina, N., Intra- und intermizellare Quellung des Kollagens bei $p_H = 5$. R. **84**, 110
— Untersuchung der Kollagenfaser während des Alkaliquellungsprozesses. R. **84**, 110
Fordham, St., und J. T. Tyson, Die Struktur der semipermeablen Membranen anorganischer Salze. R. **85**, 88
Foulk, C. W., und R. Ulmer, Fettstoffe beim Schäumen von Kesselwasser. R. **84**, 117
France, W. G., s. Ph. P. Davis
Frey-Wyssling, A., Die Micellarlehre, erläutert am Beispiel des Faserfeinbaues. O. **85**, 148
Fricke, R., Das amorphe, inaktive Eisen(III)oxydhydrat von Alfons Krause. R. **84**, 112
Frimberger, F., und J. Rehme, Ein räumliches Modell der Viskositätsfunktion disperser Systeme. O. **84**, 196
Fritzsche, K., Quellerscheinungen bei Braunkohlenbriketts und ihre Bekämpfung. R. **85**, 97
Frondel, Cl., Selektive Inkrustation von Mineralien. R. **85**, 91
— Haltbarkeit des kolloiden Goldes unter hydrothermalen Bedingungen. R. **85**, 92
Frumkin, L. S., s. K. J. Ssamarine
Fürth, R., und K. Sitte, Begründung der Schwarmtheorie der flüssigen Kristalle. R. **84**, 373

Gapon, Je. N., Austauschreaktionen: Austausch zweier Kationen, bei denen Austauschfähigkeit und Adsorptionskapazität zusammenfallen. — Die Bedingungen der Anwendbarkeit der empirischen Gleichung von Fageler für die Adsorption von Kationen. R. **84**, 109
— und A. N. Iwanow, Die Abhängigkeit der Austauschadsorption von der Verdünnung. R. **84**, 110
— und A. E. Prjanischkowa, Abhängigkeit der Austauschadsorption von der Verdünnung. R. **84**, 234
Gaponenkow, T. K., Die Einwirkung der organischen Stoffe auf die Stabilität von Arabanhydrosolen. R. **84**, 110
— Einfluß mineralischer und organischer Produkte auf die Viskosität von Lösungen von Pektinstoffen. R. **84**, 369.
Gardner, W. H., s. H. Weinberger
Gavoret, G., Quantitative Adsorption der Metallkationen durch Zellulose. Isoelektrischer Punkt der Zellulose. R. **84**, 375
Geinitz, H., s. H. Erbring
Gerowitsch, M., und D. Wargin, Elektrische Eigenschaften von Filmen von n-Brompalmitinsäure. R. **84**, 233
Gerschsohn, A. J., Hydratation des Klebers und seiner Eiweißstoffe. R. **84**, 238
— Physikalisch-chemische Eigenschaften der Oberfläche der Eiweißstoffe des Klebers. R. **84**, 238.
Glassen, N. N., u. E. A. Uspenskaja, Bestimmung der Wasserabgabe von Schlickern mittels der Filtrationsanalyse. R. **84**, 377
Glazunow, A., Anodische Auflösung als Methode der mikrochemischen Analyse. R. **84**, 372
Glemser, O., Darstellung und katalytische Wirksamkeit von reinem γ-FeOOH und daraus gewonnenem γ-Fe_2O_3. R. **84**, 366
Gorschkow, J., s. V. Grüner
Graf, O., Mitteilungen des Fachausschusses für Holzfragen beim Verein deutscher Ingenieure und Deutschen Forstverein. B. **84**, 119
— Dauerfestigkeit von Holzverbindungen. B. **84**, 380
Graham, R. P., und J. D. Sullivan, Kritische Studie von Methoden zur Bestimmung der austauschbaren Basen in Tonen. R. **85**, 96
Grassmann, W., A. Miekeley, H. Scholz und W. Windbiehler, Gerbwirkung von Sulfitzelluloseextrakten. R. **84**, 374
Grüner, V., und I. Gorschkow, Einfluß der Temperatur und Ausfrierungsdauer der Agargele aus Anfeltia plicata auf den Ausfrierungscharakter der Gele. R. **84**, 234
Gulinowa, L. G., s. P. P. Budnikow
Gutmann, W. J., s. N. F. Jermolenko

Hable, G. J., s. J. R. Koch
Hadlock, C., s. C. B. Shepherd
Haider, C., s. O. Werz
Haitinger, M., Fluoreszenzmikroskopie, ihre Anwendung in der Histologie und Chemie. B. **84**, 238
Halla, F., und H. Tompa, Der Oxydfilm auf rostfreien Stählen und die Anomalien bei deren Verwendung als Kathodenmaterial. R. **84**, 366
Hammond, J. H., s. W. H. Mc Intire
Hanke, H., Experimentelle Untersuchungen über hormonale Ulkuserzeugung. R. **84**, 235
Hansen, A. Herstellung eines löslichen Dysenteriegiftes durch Zerkleinerung und Extraktion der Bakterienleiber. R. **85**, 92
Hansot, T., s. P. Pascal
Harrassowitz, H., Das Schicksal der Leichtmetalle auf der Erde. R. **85**, 90
Haß, G., Struktur und Optik aufgedampfter Metallschichten. R. **84**, 108
Hauk, V., und W. Neumann, Der Zeiteffekt bei der raschen Dehnung von Kautschuk. R. **84**, 237
Heise, R., s. P. Holtz
Helm, J., s. W. Schramek
Heiß, R., s. R. Plank
Henry, E. C., und N. W. Taylor, Säure- und Alkalibindungsfähigkeiten und Viskositätsbeziehungen in gewissen Steinguttonen. R. **85**, 96
Hermans, P. H., Bemerkung zum mizellaren Aufbau der Hydratzellulosegele. O. **84**, 168
Herzer, A., Entstehung der Pektin-Zucker-Gelees. O. **85**, 56
Hessenland, M., Praktikum der gewerblichen Chemie. B. **84**, 379
Hilsch, R., Diffusion und Reaktion von Wasserstoff in KBr-Kristallen. R. **84**, 112
Hirsch, G. Chr., Grundlinien einer Theorie der Golgikörper. R. **85**, 93
Hodapp, E. L., s. B. J. Luyet
Hollmann, H. E., s. H. Dänzer

Hoepfner, K. A., Das Kennliniensystem von Hoepfner-Metzger zur Ermittlung der Beziehungen zwischen Temperatur und Weichheit der bituminösen Bindemittel und zum Vergleich dieser Stoffe untereinander. — In welcher Beziehung stehen die verschiedenen Angaben für die „Viskosität" bituminöser Stoffe zueinander? B. **84**, 379

Hoffmann, K., Leitfähigkeitsanomalien (Feld- und Frequenzeffekte) in molekular- und kolloiddispersen Lösungen. S.-R. **84**, 344

— Elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidpartikeln bei hohen Feldstärken. O. **85**, 328

Holley jr., C. E., s. D. G. Nicholson

Holowiecki, K., Entfärbung natürlicher extrahierter Harze. R. **84**, 116

Holter, H., und W. L. Doyle, Die Lokalisation der Amylase in Amöben. R. **85**, 95

— und K. Linderstrom-Lang, Enzymverteilung im Protoplasma. R. **85**, 92

Holtz, P., und R. Heise, Entstehung von Histamin aus Histidin durch Askorbinsäure und Sulfhydrylkörper. — Histaminbildung im Organismus. — Histaminbildung und Histaminzerstörung durch Askorbinsäure und Sulfhydrylkörper. — Oxydoreduktionskatalytische Entstehung von Histamin aus Histidin. R. **84**, 235

Holzapfel, L., Ergebnisse und Anwendung der Tieftemperaturforschung (Kryolyse) auf Kolloide. O. **85**, 272

Höppner, H., s. A. Simon

Hosenfeld, M., Die Oligodynamie in Theorie und Praxis. R. **84**, 114

Hudson, R. A., s. W. J. Jones

Hurd, Ch. B., W. Fiedler und C. L. Raymond, Kieselsäuregele. R. **84**, 368

Imhausen, A., Untersuchungen an Seifen aus synthetischen Fettsäuren. O. **85**, 234

Intire, W. H. Mac, und J. H. Hammond, Entfernung von Fluoriden aus natürlichen Wässern durch Kalziumphosphate. R. **84**, 117

Iterson jr., G. van, und K. E. C. Buyn, Einige bei einem Polystyrenfilm beobachtete Erscheinungen und die daraus gefolgerten Betrachtungen. O. **85**, 60

Jacques, A. G., und W. J. V. Osterhout, Die Speicherung von Elektrolyten. R. **85**, 95

Jander, W., und H. Pfister, Die Zwischenzustände, die bei der Bildung des Spinells aus MgO und Al_2O_3 im festen Zustand auftreten. R. **85**, 87

— G., und E. Wygasch, Das Verhalten durch Versprühen von Lösungen dargestellter Aerosole. O. **85**, 1

Jassjukewitsch, S. M., Flotation des aus Lösungen auf aktivierter Kohle adsorbierten Goldes. R. **85**, 95

Jenckel, E., Die Vorgänge bei der Abkühlung von Gläsern und Kunstharzen. R. **84**, 114

— Strukturviskosität an erweichendem Selenglas. O. **84**, 266

— Erniedrigung der Oberflächenspannung von Salzsäure durch organische Basen. R. **84**, 374

Jermolenko, N. F., und K. J. Burenkowa, Theorie der periodischen Niederschläge aus Lösungen bei der Verdampfung des Lösungsmittels. R. **84**, 370

— und W. J. Gutmann, Die emulgierende Fähigkeit einiger natürlicher Emulgatoren. R. **85**, 89

— und N. M. Shuromskaja, Die Schutzkolloide als Mittel gegen das Ansetzen von Kesselstein. R. **84**, 117

Jones, F. L., Bestimmung der Teilchengröße von feinkörnigen Schleifmitteln. R. **84**, 111

— W. J., R. A. Hudson und J. T. Jones, Gleichzeitige Adsorption aus verdünnten wässerigen Lösungen. R. **85**, 87

Jordan, P., Die Verstärkertheorie der Organismen. R. **85**, 95

Joshi, S. S., und S. S. Kulkarni, Treppeneffekt bei der langsamen Koagulation des Arsensulfidsols. R. **84**, 111

Jühling, L., s. E. Wöhlisch

Jurshenko, A. J., Elektroosmotische Untersuchungen von Diaphragmen. R. **85**, 90

Kanamaru, K., Der Mahlungsvorgang: Abhängigkeit zwischen dem Mahlungsgrade eines Papierstoffes und der Konzentration des Wassers an Elektrolyten. O. **84**, 222

— und J. Chao, Die Aufnahme von Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten durch Zellulose und deren Derivate. O. **84**, 85

— A. Shiratori und T. Nakamura, Die hydrophilen Eigenschaften der Zellulose und deren Derivate: Hydratzellulose, die Aluminiumsalze höherer organischer Säuren fixiert hat. O. **84**, 50 — Ein Weichmachungsverfahren bei der mit Aluminiumseifenlösungen behandelten Zellulosefolie. (Feuchtigkeitsechtes Zellophan.) O. **84**, 323

— T. Takada und K. Maeda, Elektrokinetische Untersuchungen über die lyophilen Eigenschaften von Zellulosederivaten: Das ζ-Potential der Nitrozellulose. O. **84**, 42

Kandelaki, B. S., und J. Mikadse, Struktur und Eigenschaften des kolloiden Askanton. R. **84**, 110

— G. Kikodse und N. Dolidse, Eigenschaften und Struktur organischer thixotroper Gele. R. **84**, 110

Kar, B. C., Oxydation von Phenolen durch H_2O_2 bei Gegenwart von anorganischen Katalysatoren. R. **85**, 88

Kargin, W. A., und N. A. Ogandschanowa, Austauschadsorption an kolloidem Aluminiumoxyd. R. **84**, 369

— und H. J. Winetzkaja, Die Anwendung der Elektrodialyse zur Reinigung der Zellulose und ihrer Derivate. R. **84**, 117

— s. a. S. P. Papkow

Katsurai, T., und K. Yamasaki, Die Entstehung ferromagnetischer Gele und einige verwandte Erscheinungen. O. **84**, 311

Kay, J. W. Mc, Vorbereitung und Prüfung von Latexmischungen. R. **84**, 375

Kedrowski, B., Die sauren Kolloide des Protoplasmas. R. **84**, 118

Kehler, H., Einfluß von Natriumionen auf die Amalgamierbarkeit dünner Silberschichten. R. **85**, 87

Kemp, A. R., s. L. R. Taylor

Kieser, A. J., Handbuch der chemisch-technischen Apparate, maschinellen Hilfsmittel und Werkstoffe. B. **84**, 120

Killeffer, D. H., Absorption von Kohlendioxyd. R. **84**, 118
King, A., s. D. F. Cheesman
Kistjakowskii, W. A., Einige Hypothesen und Gesetzmäßigkeiten der Kolloidelektrochemie. R. **84**, 369
Klein, G., s. H. Adler
Klemenc, A., und G. Wagner, Reaktionen des Dikarbongases. R. **85**, 89
Klinkenberg, L. J., Isomorphie und Übersättigung. R. **85**, 90
Knöll, H., Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure. O. **85**, 290
Kobe, K. A., und W. I. Barnet, Platiniertes Silikagel als Katalysator für Gasanalyse. R. **84**, 234
Koch, J. R., G. J. Hable und L. Wrangell, Schmelzpunktstudien an binären und ternären Mischungen technischer Wachse. R. **84**, 234
Koeppel, C., Feuerfeste Baustoffe silikatischer und silikathaltiger Massen. B. **84**, 240
Koets, P., Koazervation der Amylophosphorsäure mit Proteinen. R. **84**, 111
— und H. G. Bungenberg de Jong, Der Einfluß organischer Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate. R. **84**, 236
Kolobnikow, A. L., s. A. P. Palkin
Kopaczewski, W., Probleme des Alterns: Untersuchungen über die Kolloide. R. **84**, 236
Koppel, I., s. R. Abegg
Kotschanowski, A. M., Die Natur der Ionenaktivierung in Lösungen der lyophilen Kolloide. R. **84**, 110
Kowarskaja, B. M., s. B. A. Dogodkin
Kratky, O., Der Zusammenhang von mechanischen Eigenschaften der Faserstoffe mit ihrem mizellaren Aufbau. R. **84**, 115
— Der mizellare Aufbau und die Deformationsvorgänge bei Faserstoffen: Theorie der Netzstrukturen. R. **84**, 149
— und P. Platzek, Deformationsmechanismus der Faserstoffe: Die Doppelbrechung der Hermansschen Hydratzellulosegele. O. **84**, 268
Kraus, A., Bindemittelprobleme. R. **85**, 96
Krause, A., und Z. Ernst, Die Oxydation von KJ mit H_2O_2 in Gegenwart von Eisen(III)hydroxyden. R. **84**, 368
— W., Methode zur Bestimmung von Faserschädigungen bei Baumwolle. R. **84**, 119
Krczil, F., Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe. P. B. **84**, 122
— F. Schätzler und E. Brixel, Das Dampffesthaltungsvermögen aktiver Gele. O. **84**, 144
Krestinskaja, N. N., und O. S. Moltschanowa, Die Wirkung von Kupfersulfat, Magnesiumsulfat und Schwefelsäurelösungen auf die Sole der Kieselsäure. R. **85**, 88
— W. N., O. S. Moltschanowa und I. I. Taranenko, Koagulation der alkalischen Sole der Kieselsäure durch die Lösungen des essigsauren Bleis, Kupfers, Kupfersulfats und Eisenchlorids. R. **84**, 368
Krishnan, R. S., Die Dispersion der Depolarisation bei der Lichtstreuung in kolloiden Systemen. O. **84**, 2
— Eine Methode zum Nachweis molekularer Aggregation durch Lichtstreuung. O. **84**, 8
Kröner, W., und G. Steinhoff, Stärkebestimmung in erforenen Kartoffeln. R. **84**, 116
Kronman, J., s. H. Lachs
Kropa, E. L., s. T. F. Bradley
Krügel, K., Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Steinsalzkristallen. R. **84**, 372
Kuhlmann, Die kolloiden Eigenschaften der Weizeneiweißfraktionen. R. **84**, 238
Kühn, A., Grenzprobleme zwischen Vererbungsforschung und Chemie. R. **84**, 373
Kümel, F., Wert der Schlämmanalyse für die Deutung feinkörniger Absätze. R. **85**, 91
Kuperman, M. E., s. F. M. Schemjakin
Kurtenacker, A., Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. B. **84**, 378
Kussakow, M., s. B. Derjagin
Küster, H.-J., s. W. Menke
Kuznezow, W. D., Die Bestimmung der relativen Oberflächenenergie von Kristallen mittels der Bohrmethode. R. **85**, 89

Laatsch, W., Dynamik der deutschen Acker- und Waldböden. B. **85**, 98
Lachs, H., J. Kronman und J. Wajs, Heterogenität verschiedener Zellulosearten. O. **84**, 199
Lambrecht, H., Interstellare Materie. R. **84**, 373
Lampert, H., Die Bedeutung der Synärese für Entstehung und Behandlung von Embolie und Steinkrankheiten. O. **85**, 212
Langmuir, J., und V. J. Schaefer, Optische Dickenmessung eines an einer Lösung adsorbierten Films. R. **84**, 366
— K. J. Schaefer und D. M. Wrinch, Übereinandergeschichtete Filme von Proteinen und ihre Eigenschaften. R. **84**, 108
Larsen, R. G., s. J. C. Balsbaugh
Lehr, Fischraumisolierung mittels Glaswolle. R. **84**, 377
Leitch, J. D., Staubüberwachung in der Industrie. R. **84**, 377
Lepeschkin, W. W., Thermo- und photochemische Erscheinungen beim Absterben der Zellen. R. **84**, 113
— Oberflächenbildung bei der flüssig-flüssigen Entmischung. O. **85**, 52
Liesegang, R. E., Der isoelektrische Punkt von Mischungen von Gelatine mit Aminosäuren. O. **84**, 24
Lindahl, P. E., Die Beziehung zwischen Zytolyse und Entwicklungserregung des Seeigeleies. R. **84**, 114
Linderstrom-Lang, K., s. H. Holter
Linhart, Th., Diffusion in Flüssigkeiten. R. **85**, 88
Lipetz, M. J., Die Filmflotation mineralischer Pulver als Untersuchungsmethode der Wirkung der Reagenzien beim Schaumflotationsprozeß. R. **85**, 96
Litvac, M. A., Eigenschaften und Strukturen der interzellulären Substanzen, die in Kulturen in vitro gebildet werden. R. **84**, 235
Löbering, J., und K. Staunig, Ein Viskosimeter zur Untersuchung von Strahlenwirkungen auf Sole. O. **85**, 279

Lubman, N. M., Aktivierung von ZnS in Gegenwart von Covellite mittels der Benetzungsmethode. R. **84**, 371
— Bentzbarkeit mineralischer Pulver und das Phänomen der Aktivierung der Flotation von mineralischen Oberflächen. R. **84**, 374
Lüppo-Cramer, Kolloidchemische Beeinflussung der photographischen Entwicklung. R. **84**, 114
— Artfremde Keime im Bromsilber. O. **84**, 340
Lutzenberger, W., s. H. Chomse
Luyet, B. J., und E. L. Hodapp, Die Wirkung mechanischer Stöße auf das Erstarren unterkühlter Pflanzengewebe. R. **84**, 236
Lynen, F., Das Virusproblem vom chemischen Gesichtspunkt aus. O. **85**, 222

Macar, P., Quarzgerölle mit Eindrücken aus dem Konglomerat des Buretien bei Weris. R. **85**, 90
Machu, W., Herstellung von entglänzten künstlichen Gebilden aus Zellulose oder Zellulosederivaten. P. B. **85**, 100
Maeda, K., s. K. Kanamaru
Malinowski, F. A., Die physikochemische Rolle der Luft bei der Flotation eisenfreier Erze. R. **85**, 96
Manegold, E., und F. Peters, Eine Apparatur für differentiale und integrale katalytische Hydrierung. O. **85**, 310
Mantell, C. L., und R. W. Allan, Löslichkeit von Naturharzen in Lösungsmitteln und Wachsen. R. **84**, 115
— und A. Skett, Die Zähigkeit von Dammarlösungen. R. **84**, 376
Manzow, B. M., Benetzungsisotherme von Zinkblende und Bleiglanz. R. **85**, 95
— Die Benetzungsisotherme und ihre Anwendung bei Flotationsprozessen . R. **85**, 96
Markewitsch und Cholodowa, Vierkomponentensysteme: Herstellung von Eisenhydroxydsol in Anwesenheit von Oxysäuren und entwässerndem Alkohol. R. **84**, 369. — Die Beständigkeit von Eisenhydroxydsolen, die nach der Methode von Oxyverbindungen in Gegenwart von Alkohol erhalten wurden. R. **84**, 370
— und M. Cholodowa, Physikalisch-chemische Eigenschaften des Blutserums. R. **85**, 92
Markow, W. K., und N. A. Nagernaja, Die Änderung der Silikageleigenschaften beim Auswaschen als Folge der Veränderung ihrer submikroskopischen Struktur. R. **84**, 117
Maschmann, E., Bakterienproteasen. R. **85**, 92
Medwekow, J. S., und A. F. Ssuchina, Die Bedingungen für die Bildung und Stabilität von Bitumenemulsionen. R. **84**, 237
Menke, W., Feinbau der Chloroplasten. O. **85**, 256
— und H.-J. Küster, Dichroismus und Doppelbrechung vergoldeter Chloroplasten. R. **84**, 235
Meyer, K. H., und N. P. Badenhuizen, Umwandlung von Hydratzellulose in native Zellulose. R. **84**, 375
Miehlnickel, E., Höhenstrahlung (Ultrastrahlung). B. **84**, 239
Miekeley, A., s. W. Grassmann
Mitchell, H. R., Der elektrische Widerstand dünner Metallschichten, die bei niederer Temperatur kondensiert sind. R. **85**, 88
Mitrofanow, S. J., Flotierbarkeit des Goldes, untersucht mittels der Nullmethode. R. **84**, 374
Modestow, A. J., Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur. R. **84**, 111
Mokruschin, S. G., Die Oberflächenenergie und Flotation. R. **84**, 108
— E. J. Krylow und G. F. Chowjakowa, Experimentelle Untersuchungen von Laminarsystemen: Bildung und Eigenschaften dünner Schwefelhäutchen auf der Oberfläche von Kupferchloridlösungen. R. **84**, 369
— und S. G. Scheina, Ein neuer Apparat zur Darstellung der Hydrosole nach Bredig. R. **84**, 234
Molinari, E., s. A. Wenusch
Moll, L. H., Quellung und Löslichkeit hochmolekularer Stoffe. O. **85**, 335
Moltschanowa, O. S., s. N. N. Krestinskaja
Morosow, A. A., und A. W. Pamfilow, Veränderung der Viskosität von Nitrozellulosesolen. R. **84**, 375
Morrell, J. C., s. S. Berkman
Moßner, J., 1937/38 Handbuch der Internationalen Kunstseide- und Zellwolle-Industrie. B. **84**. 122
Moyer, L. S., s. H. A. Abramson
Müller, H. G., Natur der Rekristallisationsvorgänge. R. **84**, 372
— M. A., Die Bewegung von kristallisiertem Jod in Kieselsäuregallerte. R. **85**, 88
Mystkowski, S. M., Ultrazentrifugenuntersuchungen der Verbindungen von Proteinen mit Polysacchariden. R. **84**, 373

Nagernaja, N. A., s. W. K. Markow
Nagy, V. L., Mikrobestimmung der Tabakrauchalkalität. R. **85**, 89
Nakamura, T., s. K. Kanamaru
Namias, R., Verbesserung der Grüntonung von Bildern durch Beizung mit Farbstoffen. R. **85**, 96
Nassedkin, N. A., Zusammenhang zwischen dem Widerstand gegen Zusammenpressung eines dispersen Systems und der Geschwindigkeit der Deformation. R. **84**, 371
— Schnell verlaufende Deformationen in dispersen Systemen. R. **85**, 90
Neumann, E. R., und O. W. Neumann, Anwendung der Theorie von Polanyi zur Wasserbindung: Berechnung des Adsorptionspotentials aus dem Wasserdampfdruck des gebundenen Wassers. — Einfluß der Natur des gelösten Stoffes auf die Bindung des Wassers aus Lösungen. R. **84**, 370
— K., und V. Costeanu, Quantitative Untersuchungen über rhythmische Fällungen. O. **84**, 130
— W., s. V. Hauk
Nicholson, D. G., und C. E. Holley jr., Trocknen von Leinölfarben. R. **84**, 115
Niewenburg, C. J. van, Pneumatolytische Synthese von Silikaten. R. **84**, 373
Nikiforow, W. K., und A. P. Runze, Periodische Niederschläge und Kapillarität. R. **84**, 369
Nord, F. F., und R. Weidenhagen, Ergebnisse der Enzymforschung. B. **85**, 99
Norris, W. C., Prüfung von Anstrichen auf Kältebeständigkeit. R. **84**, 115

Offinger, H., Technologisches Taschenwörterbuch in 5 Sprachen. B. **84**, 241
Oguri, S., und T. Yamaguchi, Photochemische Reaktionen der Zellulose. R. **84**, 375
Osterhout, W. J. V., Änderungen der anscheinenden Ionenbeweglichkeit im Protoplasma. R. **85**, 94
— s. a. A. G. Jacques

Ostwald, Wo., Die andere geschichtliche Wurzel der Kolloidwissenschaft. O. **84**, 258
— Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität: Der Einfluß der Ionenspreizung. O. **85**, 34
Overbeek, J. Th. G., s. H. de Bruyn

Palkin, A. P., und A. L. Koloßnikow, Die Darstellung der Karbosilikagele und ihre physikylisch-chemischen Eigenschaften. R. **84**, 118
Pamfilow, A. W., s. A. A. Morosow
Papkow, S. P., und W. A. Kargin, Umsetzungswärme zwischen der Nitrozellulose und ihren Lösungsmitteln. R. **84**, 237
Parks, G. S., und J. D. Reach, Untersuchungen an Glas. R. **85**, 88
Pascal, P., und T. Hansot, Quantitative Adsorption metallischer Kationen durch Zellulose. R. **84**, 375
Passki, N. A., Gewinnung löslicher Stärke. R. **85**, 96
Pauli, Wo., und L. Sternbach, Vergleichende elektrochemische Untersuchungen an einigen hochgereinigten lyophilen Solen: Die Elektrochemie des Alginsäuresols. O. **84**, 291
— und P. Szarvas, Elektrochemie der Kongofarbsole. O. **84**, 179
Pavelka, F., Die Peptisation von Aluminiumoxydhydrat durch Ammoniak bei Gegenwart von Borsäure. O. **84**, 303
— und A. Wischin, Nachweis der Adsorption kolloiden Graphits aus Oleosolen an Metallflächen. O. **84**, 334
Pedersen, K. A., s. A. Tiselius
Pekarek, J., Die Wirkung von Nitraten auf die Färbung pflanzlicher Zellmembranen und Zellsäfte mit Azur. R. **84**, 236
Pesskow, N. P., und S. W. Solotarewa, Einige kolloide und physikalisch-chemische Eigenschaften des Azetamids des Quecksilbers. R. **84**, 367
Peterlin, A., Viskosität und Teilchenform. R. **84**, 111
Peters, F., s. E. Manegold
Petersen, W. F., The patient and the weather. B. **84**, 120
Petrowa, N. N., s. P. A. Rehbinder
Pewsner, W. I., s. D. I. Rubinstein
Pfeiffer, H. H., Polarisationsmikroskopische Versuche mit Bravais'schen Doppelplatten aus Zellophan. O. **85**, 49
— Kongreßbericht über die Internationalen Zytologen- und Physiologen-Tagungen in Zürich 1938. S.R. **85**, 351
Pfister, H., s. W. Jander
Philippoff, W., Die Bedeutung der Viskosität für die Erforschung des Baues von kolloiden Lösungen. O. **85**, 324
Philipsborn, E. v., s. F. W. Bayer
Pischinger, A., Die Kernstruktur, besonders die Beziehungen zwischen Struktur im Leben und nach Fixierung. R. **84**, 118
Plank, R., und R. Heiß, Die Tätigkeit des kältetechnischen Instituts in Karlsruhe im Jahre 1936/37 B. **84**, 119
Polljak, W. W., s. G. J. Shukowski
Polson, A., Diffusionskonstanten der Aminosäuren. R. **84**, 111
Prjanisch, A. E., s. J. N. Gapon
Przyłęcki, St. J. v., Unterschiede in der Bindungsfähigkeit der Serumglobuline normaler und immunisierter Menschen und Tiere mit Polysacchariden. O. **85**, 251
Posdnjakowa, T. D., Benetzungswärme von Al_2O_3-, Fe_2O_3-, MgO- und SiO_2-Gelen. R. **84**, 371
Posspelowa, K. A., Die Traube'sche Regel bei der Adsorption aus Lösungen. R. **84**, 370
Preis, E. M., Alterungserscheinungen in Solen: Die Synärese bei Quecksilberazetamidgelen. R. **84**, 370
Prosad, K., und B. N. Ghosh, Die Ausbreitung von Elektrolytlösungen auf Filterpapier. O. **84**, 275
Protass, J. R., Die Adsorption von Elektrolyten durch Jodsilber. R. **84**, 233
Purushotham, A., Die Verschiebung der Absorptionsgrenze während der Flockung von Mangandioxydsolen mit Quecksilbersulfatlösung. O. **85**, 32

Raf, S. J., Optimalste Größe von Sandkörnern für die Glasschmelze. R. **84**, 374
Rajewsky, B., Ergebnisse der biophysikalischen Forschung: Ultrakurzwellen in ihren medizinisch-biologischen Anwendungen. B. **85**, 360
Randall, M., und T. C. Doody, Haltbarkeit von Anstrichfarben auf Hölzern, die mit Stoffen zur Fernhaltung von Termiten behandelt wurden. R. **84**, 376
Rayleigh, Lord, Durchtritt von Helium durch Gläser, Kristalle und organische Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur. R. **84**, 368
Reach, J. D., s. G. S. Parks
Rehbinder, P. A., und N. N. Petrowa, Die Natur wässeriger Seifenlösungen als oberflächenaktive Halbkolloide. R. **84**, 237
Rehm, S., Der Einfluß der Borsäure auf Wachstum und Salzaufnahme von Impatiens balsamina. R. **84**, 112
Rehme, J., s. F. Frimberger
Reichardt, G., Die Dauerhaftigkeit der Bücher. R. **84**, 116
Reiff, F., und R. Neumann, Die katalytische Aktivität wässeriger Wolframtrioxyd-Suspensionen. R. **84**, 370
Reschetnikow, M., Einfluß der Rösttemperatur des Tripples und der Tonerde auf ihr Potential. R. **84**, 237
Reuter, L., Protoplasmatik der Stromata-Zellen der Gleitzone der Nepenthes-Kanne. R. **84**, 236
Rexer, E., Wärmebehandlung und Diffusion in Salzkristallen. R. **84**, 372
Richter, M., Das Schrifttum über Goethes Farbenlehre. B. **84**, 121
Ries, E., Lebenszyklen und Arbeitsrhythmus von Zellen. R. **85**, 94
— Grundriß der Histologie. Allgemeine Methoden und Probleme. B. **85**, 98
Riley, R., s. S. B. Applebaum
Rimskaja, H. M., Adsorption von Flotationsreagenzien an mineralischen Oberflächen mittels der an ihnen bewirkten Änderung der Benetzbarkeit. R. **85**, 95
Rinne, W. W., s. C. C. Vernon
Rohmann, C., Die $^1/_3$ basische Aluminiumazetat-Lösung. R. **85**, 97
Rossée, W., Zusammensetzung der pflanzlichen Zellwand. R. **85**, 93

Rubinstein, D. J., und W. J. Pewsner, Die Rolle der elektrischen Kräfte bei dem Phänomen der einseitigen Permeabilität der Haut. R. **84**, 235
Ruge, U., Einige Alterungserscheinungen in der Intermizellarsubstanz junger, streckungsfähiger Membranen. R. **84**, 235

Samer, M., Kolloidchemie im Dienste der Stärkeforschung. O. **85**, 247
Sanada, Y., s. Sh. Tsuge
Sanigar, E. B., L. E. Krejci und E. O. Kraemer, Ultrazentrifuge-Untersuchungen an Gelatine. R. **84**, 371
Saprometow, B. G., und Je. S. Smolygina, Synthese der Hydrosole schwerlöslicher Salze durch Elektrolyse. R. **84**, 367
— und E. Ssleskowal, Untersuchung der Peptisation des Eisenhydroxyds durch elektroosmotische Messungen. R. **84**, 369
Sata, N., und Y. Niwase, Die „unregelmäßige Reihe" an Quecksilbersulfidsolen: Untersuchungen am HgS-Sol nach Winssinger. O. **84**, 314
Sauer, E., und W. Aldinger, Schutzkolloide. O. **85**, 295
— und E. Willach, Bestimmung der Fugenfestigkeit hochwertiger Leime. O. **84**, 205
Saxl, E. J., Belastungs-Druck-Charakteristik von Gelatine, Fasern und anderen Stoffen. R. **84**, 372
Schaefer, H., s. H. Dänzer
Schaeffer, B. B., H. Weinberger und W. H. Gardner, Natur und Konstitution von Schellack durch Lösungsmittel. R. **84**, 376
Schätzler, F., s. F. Krczil
Scheina, S. G., s. S. G. Mokruschin
Schemjakin, F. M., und M. E. Kuperman, Viskositätsänderung von Solen lyophiler Kolloide. R. **84**, 369; **85**, 89
Schkodin, A. M., s. S. J. Charin
Schliephake, E., s. H. Dänzer
Schmelewa, T. A., Methode zur Bestimmung der Benetzungsfähigkeit oberflächenaktiver Stoffe. R. **84**, 234
Schmid, G., und H. Speidel, Die Leidenfrostsche Dampfschutzschicht in Vakuumverdampfern. R. **84**, 366
Schmidt, W. J., Polarisationsoptische Analyse eines Eiweiß-Lipoid-Systems, erläutert am Außenglied der Sehzellen. O. **85**, 137
Schmölzer, W., Rindenbildung an Bausteinen. R. **85**, 91
Schneider, F., Die Hautproteine. R. **84**, 373
— G. H., und H. Bock, Bestimmung der Pektinstoffe. R. **84**, 237
Schorscher, J. N., s. D. A. Schwedow
Schramek, W., und J. Helm, Abhängigkeit des direkten Färbevorganges bei Zellulosefasern von ihrem Feinbau. O. **85**, 291
Schulemann, W., Bedeutung der Farbstoffe für die experimentelle Therapie von Infektionskrankheiten. O. **85**, 219
Schultze, K., Oberflächenaktivität des Staubes bzw. des „Abstaubes". R. **84**, 238
Schumacher, W., Die Wanderung von Farbstoffen in den Siebröhren. R. **84**, 112
Schumann, C. J., s. S. O. Sorenson
Schuster, F., Brikettierung von Brennstoffen. P. B. **84**, 242
Schwarze, P., Die Bestimmung des verdaulichen Rohproteins auf künstlichem Wege. R. **84**, 371
Schwedow, D. A., und J. N. Schorscher, Einfluß der Oxydation auf die Flotation sulfidischer Erze. R. **84**, 373; **85**, 95
— — Reaktion des Pyrit mit Xanthat. R. **85**, 95
Scott, D. A., s. J. W. Mc Bain
Scott Blair, G. W., An Introduction to Industrial Rheology. B. **85**, 359
Seelich, F., Kationenwirkung an Grenzflächen von azidoidem Charakter. O. **85**, 268
Seiffert, G., Virus und Viruskrankheiten bei Menschen, Tieren und Pflanzen. B. **85**, 359
Sekera, F., Die Strukturanalyse des Bodens. R. **84**, 111
Seki, M., Untersuchungen mit nichtwässerigen Flüssigkeiten. R. **84**, 118
Sheehan, W., s. W. H. Carmody
Shepherd, C. B., C. Hadlock und R. C. Brewer, Trocknung von Stoffen in Schalen. Verdampfung der Oberflächenfeuchtigkeit. R. **84**, 377
Shiratori, A., s. K. Kanamaru
Shukowski, G. J., und W. W. Polljak, Erzeugung von Rosalinglas in Tanköfen. R. **85**, 96
Shuromskaja, N. M., s. N. F. Jermolenko
Siegel, W., Die Verfahren der anorganisch-chemischen Industrie; Jahresbericht über die Patente und die technische Literatur der Industrieländer: Berichtsjahr 1935. B. **84**, 120
Siehr, A., Mechanische Eigenschaften von Schäumen. O. **85**, 70
Simon, A., und H. Höppner, Ramanspektroskopische Untersuchungen: Konstitution der Säuren der Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems; Herstellung und Konstitutionsermittlung der Orthosalpetersäure. O. **85**, 8
Silenkow, I., I. Perski und L. Fedotowa, Die dielektrischen Konstanten des auf dem Silikagel adsorbierten Wassers. R. **84**, 110
Simin, A. W., s. N. A. Bach
Simon, W., Wissenschaftliche und technische Neuerungen in der Leim- und Gelatine-Industrie. S. R. **84**, 101
Sitte, K., s. R. Fürth
Skett, A., s. C. L. Mantell
Smekal, A., Die mechanischen Eigenschaften dünner Glasfäden. R. **84**, 366
— Die Molekularvorgänge an der Elastizitätsgrenze. R. **84**, 371
— Absorptionsbanden und Energiebänder von Alkalihalogenid-Kristallen. R. **84**, 372
— Natur der mechanischen Festigkeitseigenschaften der Gläser. R. **84**, 374
— Grundvorgänge der Hartzerkleinerung. R. **84**, 377
— Bedeutung der Schardinschen Bruchausbreitungs-Geschwindigkeit. R. **85**, 89
Smialowski, M., Die Verteilung von Beimengungen in Metallkristallen. R. **84**, 114
Smirnow, L., und G. Shirow, Lichtabsorption in alternden Rauchen. R. **84**, 367
Snoek, J. L., Kristallorientierung und interkristalline Korrosion. R. **84**, 236
Socher, H., Patentlage auf dem Gebiet der photographischen Emulsionstechnik. P. B. **84**, 381
Sorenson, S. O., C. J. Schumann, J. H. Schumann und J. Mattiello, Oiticica- und Tungöle. R. **84**, 115

Spek, J., Das p_H in der lebenden Zelle. O. **85**, 162
Ssamarine, K. J., und L. S. Frumkin, Verfahren zur Bestimmung der relativen Dampfdurchlässigkeit von gummierten Geweben. R. **84**, 375
Ssantolow, F. A., und R. E. Neumann, Metallmembranen. Silbermembranen. R. **84**, 108
Sserb-Sserbina, N. N., Adsorptionsschichten in dispersen Systemen: Die peptisierende und flokkende Fähigkeit von Seifen der homologen Reihe der Fettsäuren. R. **84**, 233
— Adsorptionsschichten in dispersen Systemen: Peptisiernde und koagulierende Fähigkeit des Na-Oleats und Na-Abietinats und der Einfluß der Elektrolyte. R. **84**, 369
Sserebrenny, W. K., s. J. W. Alexejewski
Sslesow, G., Das gebundene Wasser in den Gemüsen. R. **84**, 238
Ssolowjewa, L. R., Oberflächenaktivität und Aufbau der Adsorptionsschichten der polyvalenten Seifen. R. **84**, 108
Ssuchina, A. F., s. J. S. Medwekow
Stather, F., und O. Endrisch, Gerberisches Verhalten von Sulfitzellulosegerbextrakten. R. **84**, 375
Staudinger, H., Der Aufbau der makromolekularen Stoffe Kautschuk und Zellulose. R. **84**, 367
Staunig, K., und J. Löbering, Ein biologisch-physikalischer Röntgeneffekt. O. **84**, 319
— s. a. J. Löbering
Stavely, H. E., und W. Bergmann, Die Photoaktivität des bestrahlten Cholesterins, ein pseudophotographischer Effekt. R. **84**, 112
Steinhoff, G., s. W. Kröner
Stenstrom, W., und J. Vigness, Wirkung der Bestrahlung auf Öltropfen. R. **84**, 368
Stepanenko, N. N., Die elektrischen Methoden der Feuchtigkeitsbestimmung von Stoffen. R. **84**, 234
Stephanow, W. A., und A. G. Chomitsch, Erhöhung der Stabilität des Bieres durch Zugabe von Schutzkolloiden. R. **85**, 97
Stericker, W., Natriumsilikat in Wasser zur Korrosionsverhinderung. R. **84**, 114
Stern, O., Beherrschung der Betonbildung durch systematisches Messen. B. **84**, 120
Sterzel, S. E., und J. Afzelius, Reaktionsfähigkeit des Selens im Licht und Dunkeln. R. **84**, 368
Stettbacher, A., Fortschrittliche Sprengtechnik. B. **84**, 380
Steudel, H., Die Verdaulichkeit von Brot und Hülsenfrüchten. R. **84**, 116
Stocker, H., s. F. Weyand
Storfer, E., Heterogene Katalyse. R. **84**, 366
Strain, D. E., Polymerisation von Methyl-Methakrylat in organischen Lösungsmitteln. R. **84**, 116
Strugger, S., Fluoreszenzmikroskopische Untersuchung über die Speicherung und Wanderung des Fluoreszeinkaliums in pflanzlichen Geweben. R. **84**, 112
— Die Vitalfärbung des Protoplasmas mit Rhodamin B und 6 G. R. **84**, 113
Sullivan, J. D., s. R. P. Graham
Svedberg, T., Die Ultrazentrifuge und ihr Forschungsfeld. R. **84**, 234
— Ergebnisse der Ultrazentrifugierung und Diffusion für die Eiweißchemie. O. **85**, 119
Sysskow, K. J., Adsorptionskinetik des Bariumhydroxyds an humösen Substanzen. R. **84**, 367
Szarvas, P., s. W. Pauli

Takácsi-Horvath, D., Die Untersuchung der chirurgischen Watte. R. **84**, 116
Takada, T., s. K. Kanamaru
Talmud, D. L., Kinetik der Bildung und Solvatation zweidimensionaler Gebilde. R. **84**, 233
Tanaka, K., und H. Kano, Oxydation von Aluminiumfolien. R. **84**, 367
Tarejew, B. M., Die elektrokinetischen Erscheinungen in Dielektriken: Ablenkung der Teilchen mit dem Querfeld. R. **84**, 110
Täufel, K., s. K. Bäßler
Taylor, L. R., und A. R. Kemp, Die Sorption von Wasser durch Kautschuk. R. **84**, 375
— N. W., s. E. C. Henry
— R. B., Neues Verfahren des raschen Gefrierens. R. **84**, 377
Teichmann, H., Einführung in die Quantenphysik. B. **84**, 239
Teunissen, P. H., Ionenreihen in der Kolloidchemie und Biologie. O. **85**, 158
Tiselius, A., Elektrophoretische Messungen am Eiweiß. O. **85**, 129
— K. A. Pedersen und The Svedberg, Analytische Bestimmungen bei der Sedimentation in der Ultrazentrifuge. R. **85**, 89
Tolstoi, D. M., s. M. P. Wolarowitsch
Tomaschek, R., und O. Deutschbein, Erschließung der Glasstruktur aus Fluoreszenzbeobachtungen. R. **84**, 371
Traxler, R. N., Fließeigenschaften von Asphalten, gemessen in absoluten Einheiten. R. **84**, 116
— und C. E. Coombs, Die Struktur von Asphalten, dargestellt durch die Oberflächenbehandlung mit Lösungsmitteln. R. **84**, 376
Troelstra, S. A., s. H. de Bruyn
Tsuge, Sh., Die Veränderungen des kolloidosmotischen Druckes des Blutes in der Leber beim Histamin- und Peptonschock. R. **84**, 373
— und Y. Sanada, Die Veränderungen des kolloidosmotischen Druckes des zu- und abströmenden Blutes der Leber beim anaphylaktischen Schock. R. **84**, 112
Tyson, J. T., s. St. Fordham

Ubbelohde, L., Viskosimetrie. B. **84**, 119
Ulmer, R., s. C. W. Foulk
Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Kontinua: Ein wellenmechanisches Theorem der Turbulenz. O. **84**, 168
Unmack, A., Potentialunterschiede in membranhaltigen Systemen. R. **85**, 88
Uspenskaja, E. A., s. N. N. Glassen

Vater, M., Das Verhalten metallischer Werkstoffe bei Beanspruchung durch Flüssigkeitsschlag. R. **84**, 114
Vernon, C. C., und W. W. Rinne, Oxydation von unbehandeltem Leinöl. R. **84**, 115
Vester, C. F., Die Rahmung des Hevea-Latex mittels Kolloiden. O. **84**, 63

Wagner, G., s. A. Klemenc
— H., Taschenbuch der Farben- und Werkstoffkunde. R. **84**, 121
— Feindispergierter Schwerspat. R. **84**, 374
Wahls, H. A., Gichtstaub, ein deutscher Isolierstoff aus der Roheisengewinnung. R. **84**, 118
Wajs, J., s. H. Lachs

Wannow, H. A., Eine Methode zur Koagulationsbestimmung. O. **85**, 332
Wargin, D., s. M. Gerowitsch
Warren, B. E., und J. Biscoe, Die Struktur von Quarzglas nach röntgenographischen Untersuchungen. R. **84**, 114
Wattenberg, H., Die Bedeutung anorganischer Faktoren bei der Ablagerung von Kalziumkarbonat im Meer. R. **85**, 90
Wdowenko, W. M., Ionenadsorption und Potentialsprung an der Grenze fester Elektrolytlösung. R. **85**, 87
Weidenhagen, R., s. F. F. Nord
Weinberger, H., und W. H. Gardner, Der chemische Aufbau von Schellack. R. **84**, 376
— s. a. B. B. Schaeffer
Wenstöp, K., s. H. Erbring
Wenusch, A., und E. Molinari, Die festflüssigen Bestandteile des Rauches von Zigarettenpapieren. R. **84**, 118
Werchowski, S. J., A. K. Werchowski und M. W. Karzynel, Herstellung des Titansäuregels und dessen Adsorptionseigenschaften. R. **84**, 233
Werz, O., und C. Haider, Pektine und mechanische Pergamentisierbarkeit von Zellstoffen. R. **84**, 375
Wetzel, W., Entstehungsgeschichte verschiedener Arten von Kreidefeuersteinen. R. **85**, 91
Weyand, F., und H. Stocker, Reindarstellung von gelbem Ferment aus Hefe durch Adsorptionsverfahren. R. **84**, 377
Wieler, A., Entwicklungsgeschichte der Stärkekörner. R. **84**, 114
Wigdorow, S. A., Das Gummiartigwerden tierischer Farben. R. **85**, 97
Willach, E., s. E. Sauer
Winetzkaja, H. J., s. W. A. Kargin
Winkler, H. G. F., s. C. W. Correns
Wöhlisch, E., Blutgerinnung als kolloidchemisches Problem. O. **85**, 179
— und L. Jühling, Aktivierung einer Plasmafibrinogenase. R. **85**, 94
Wolarowitsch, M. P., und D. M. Tolstoi, Die Viskosität und Plastizität disperser Systeme. R. **84**, 367
— — und A. K. Puchljanko, Äußere Reibung und Klebrigkeit der Seife. R. **84**, 237
Work, L. T., Entwicklung auf dem Gebiet des Mahlens. R. **84**, 118
Wygasch, E., s. G. Jander

Yamaguchi, T., s. S. Oguri

Zarew, B. A., s. A. M. Brussilowski
Zechmeister, L., u. L. v. Cholnoky, Die chromatographische Adsorptionsmethode. B. **85**, 361
Zeiger, K., Physikochemische Grundlagen der histologischen Methodik. B. **85**, 97
Zilske, H., Die Kompressions-Quellungswärme bei Seifen. R. **84**, 116
Zimmermann, I., s. A. v. Buzágh

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 84 und 85

(1938)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**84** oder **85**) an, die zweite die Seitenzahl.

Absätze, feinkörnige, Wert der Schlämmanalyse für ihre Deutung, Kümel. R. **85**, 91
— mineralische, der Gasteiner Thermen, Dittler u. a. R. **85**, 91
Absorption von Kohlendioxyd, Killeffer. R. **84**, 118
Absorptionsbanden und Energiebänder von Alkalihalogenid-Kristallen, Smekal. R. **84**, 372
Absorptionsgrenze, ihre Verschiebung während der Flockung von Mangandioxydsolen mit Quecksilbersulfatlösung, Purushotham. O. **85**, 32
Adsorption an den Grenzflächen von Kristall und Lösung, Davis u. a. R. **85**, 90
— aus Lösungen und die Traube'sche Regel, Posspelowa. R. **84**, 370
— Austauschadsorption an kolloidem Aluminiumoxyd, Kargin u. a. R. **84**, 369
— Die Abhängigkeit der Austauschadsorption von der Verdünnung, Gapon u. a. R. **84**, 110, 234
— Die dielektrischen Konstanten des auf dem Silikagel adsorbierten Wassers, Silenkow u. a. R. **84**, 110
Adsorption, gleichzeitige, aus verdünnten wässerigen Lösungen, Jones u. a. R. **85**, 87
— Ionenadsorption und Potentialsprung an der Grenze fester Elektrolytlösung, Wdowenko. R. **85**, 87
— kolloiden Graphits aus Oleosolen an Metallflächen, ihr Nachweis, Pavelka und Wischin. O. **84**, 334
— Löslichkeit und Polarität des Lösungsmittels in Beziehung zueinander, Ermolenko u. a. R. **84**, 369
— quantitative, der Metallkationen durch Zellulose. Isoelektrischer Punkt der Zellulose, Gavoret. R. **84**, 375
— quantitative, metallischer Kationen durch Zellulose, Pascal u. a. R. **84**, 375
— von Elektrolyten an heteropolaren Oberflächen, Balarew. R. **85**, 88
— von Elektrolyten durch Aluminiumoxyhydrat, Boresstnewa u. a. R. **84**, 368
— von Elektrolyten durch Jodsilber, Protaß. R. **84**, 233
— von Kationen, Bedingungen der Anwendbarkeit der empirischen Gleichung von Fageler, Gapon. R. **84**, 109

Adsorptionseigenschaften des Titansäuregels und seine Herstellung, Werchowski u. a. R. **84**, 233
Adsorptionskapazität von Tonen aus verschiedenen Gegenden der UdSSR. gegenüber dampfförmigen Stoffen, Alexejewski u. a. R. **84**, 234
Adsorptionskinetik des Bariumhydroxyds an humösen Substanzen, Sysskow. R. **84**, 367
Adsorptionsmethode, chromatographische, Zechmeister u. a. B. **85**, 361
Adsorptionspotential, seine Berechnung aus dem Wasserdampfdruck des gebundenen Wassers, Neumann u. a. R. **84**, 370
Adsorptionsschichten der polyvalenten Seifen, ihre Oberflächenaktivität und ihr Aufbau, Ssolowjewa. R. **84**, 108
— in dispersen Systemen: Die peptisierende und flockende Fähigkeit von Seifen der homologen Reihe der Fettsäuren, Sserb-Sserbina. R. **84**, 233
— Peptisierende und koagulierende Fähigkeit des Na-Oleats und Na-Adiebats und der Einfluß der Elektrolyte, Sserb-Sserbina. R. **84**, 369
— Einfluß ihrer Feinstruktur auf die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen, v. Buzágh. O. **85**, 318
Aerosole, dargestellt durch Versprühen von Lösungen, ihr Verhalten, Jander und Wygasch. O. **85**, 1
Agargele aus Anseltia plicata, Einfluß ihrer Temperatur und Ausfrierungsdauer auf den Ausfrierungscharakter der Gele, Grüner u. a. R. **84**, 234
Agglomeration und Zähigkeit in verdünnten Lösungen, Broughton u. a. R. **84**, 370
Aktive Stoffe, ihre Herstellung und Anwendung, Krczil. P. B. **84**, 122
Alfapaste für Antiaerosolfilter, Dautrebande u. a. R. **84**, 117
Alginsäuresol, seine Elektrochemie, Pauli und Sternbach. O. **84**, 291
Altern, Untersuchungen über die Kolloide, Kopaczewski. R. **84**, 236
Alterung der Oberflächen von Lösungen: Aktivierte Anreicherung von gelösten Molekülen an der Oberfläche von Benzopurpurin-10 B-Lösungen, Doss. O. **84**, 138
Alterungserscheinungen in der Intermizellarsubstanz junger, streckungsfähiger Membranen, Ruge. R. **84**, 235
— in Solen: die Synärese bei Quecksilberazetamid-Gelen, Preis. R. **84**, 370
Aluminium und Glas, Bally. R. **84**, 374
Aluminiumazetat-Lösung, $^1/_3$ basische, Rohmann. R. **85**, 97
Aluminiumfolien, ihre Oxydation, Tanaka u. a. R. **84**, 367
Aluminiumoxyd, kolloides, und Austauschadsorption, Kargin u. a. R. **84**, 369
Aluminiumoxydhydrat, seine Peptisation durch Ammoniak bei Gegenwart von Borsäure, Pavelka. O. **84**, 303
Aminosäuren, ihre Diffusionskonstanten, Polson. R. **84**, 111
Amylase in Amöben, ihre Lokalisation, Holter u. a. R. **85**, 95
Amylophosphorsäure, ihre Koazervation mit Pektinen, Koets. R. **84**, 111
Analyse, mikrochemische, durch anodische Auflösung, Glazunow. R. **84**, 372
— qualitative, mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Feigl. B. **84**, 239
Analytische Bestimmungen bei der Sedimentation in der Ultrazentrifuge, Tiselius u. a. R. **85**, 89
Anstriche, ihre Prüfung auf Kältebeständigkeit, Norris. R. **84**, 115
Anstrichfarben auf Hölzern, die mit Stoffen zur Fernhaltung von Termiten behandelt wurden, ihre Haltbarkeit, Randall u. a. R. **84**, 376
Anstrichmittel für Holz aus deutschen Rohstoffen, Anonym. R. **84**, 237
Antiaerosolfilter aus Alfapaste, Dautrebande u. a. R. **84**, 117
Apparat, neuer, zur Darstellung der Hydrosole nach Bredig, Mokruschin u. a. R. **84**, 234
Apparate, chemisch-technische, maschinelle Hilfsmittel und Werkstoffe, Handbuch, Kieser. B. **84**, 120
Apparatur für differentiale und integrale katalytische Hydrierung, Manegold und Peters. O. **85**, 310
Arabanhydrosole, Einwirkung organischer Stoffe auf ihre Stabilität, Gaponenkow. R. **84**, 110
Arsensulfidsol, Treppeneffekt bei seiner langsamen Koagulation, Joshi. R. **84**, 111
Askanton, kolloides, seine Struktur und Eigenschaften, Kandelaki u. a. R. **84**, 110
Asphalte, ihre Fließeigenschaften, gemessen in absoluten Einheiten, Traxler. R. **84**, 116
— ihre Struktur, dargestellt durch die Oberflächenbehandlung mit Lösungsmitteln, Traxler u. a. R. **84**, 376
Astronomie. Wirkung der Luftfeuchtigkeit beim astronomischen Arbeiten, Cuffey. R. **85**, 96
Atmosphärisches Geschehen und witterungsbedingter Rheumatismus, Flach. B. **84**, 240
Ausbreitung von Elektrolytlösungen auf Filterpapier, Prosad und Ghosh. O. **84**, 275
Austauschadsorption, ihre Abhängigkeit von der Verdünnung, Gapon u. a. R. **84**, 110, 234
Austauschreaktionen: Austausch zweier Kationen, bei denen die Austauschfähigkeit und Adsorptionskapazität zusammenfallen. — Die Bedingungen der Anwendbarkeit der empirischen Gleichung von Fageler für die Adsorption von Kationen, Gapon. R. **84**, 109
Azetamid des Quecksilbers, kolloide und physikalisch-chemische Eigenschaften, Pesskow u. a. R. **84**, 367

Bakterienproteasen, Maschmann. R. **85**, 92
Bariumhydroxyd, Kinetik seiner Adsorption an humösen Substanzen, Sysskow. R. **84**, 367
Basenaustauschende organische Stoffe: Organolithe, Burrell. R. **84**, 117
Baumwolle, Methode zur Bestimmung der Schädigungen ihrer Faser, Krause. R. **84**, 119
Baustoffe, feuerfeste, silikatischer und silikathaltiger Massen, Koeppel. B. **84**, 240
Benetzbarkeit mineralischer Pulver und das Phänomen der Aktivierung der Flotation mineralischer Oberflächen, Lubman. R. **84**, 374
Benetzungsfähigkeit oberflächenaktiver Stoffe, Methode zu ihrer Bestimmung, Schmelewa. R. **84**, 234
Benetzungsisotherme und ihre Anwendung bei Flotationsprozessen, Manzew. R. **85**, 96
— von Zinkblende und Bleiglanz, Manzow. R. **85**, 95

Benetzungsmethode zur Untersuchung der Aktivierung von ZnS, Lubman. R. **84**, 371
Benetzungswärme von Al_2O_3-, Fe_2O_3-, MgO- und SiO_2-Gelen, Posdnjakowa. R. **84**, 371
Bentonitsuspensionen, ihre Verfestigung, Broughton u. a. R. **84**, 368
Betonbildung, ihre Beherrschung durch systematisches Messen, Stern. B. **84**, 121
Bier, Erhöhung seiner Stabilität durch Zugabe von Schutzkolloiden, Stephanow u. a. R. **85**, 97
Bindemittelprobleme, Kraus. R. **85**, 96
Biologische Arbeitsmethoden, Handbuch, Abderhalden. Methoden zum Studium der Funktionen der einzelnen Organe des tierischen Organismus. B. **84**, 120
Biophysikalische Forschung, Ergebnisse: Ultrakurzwellen in ihren medizinisch-biologischen Anwendungen, Rajewsky u. a. B. **85**, 360
Bitumenemulsionen, Bedingungen für ihre Bildung und Stabilität, Medwekow u. a. R. **84**, 237
Bituminöse Bindemittel, das Kennliniensystem von Hoepfner-Metzger zur Ermittlung der Beziehungen zwischen ihrer Temperatur und Weichheit. — In welcher Beziehung stehen die verschiedenen Angaben für die „Viskosität" bituminöser Stoffe zueinander? Hoepfner. B. **84**, 379
Bleichromate, lichtechte hochdisperse, ihre Gewinnung, Brussilowski. R. **84**, 237
Blut der Leber, Veränderungen seines kolloidosmotischen Druckes beim anaphylaktischen Schock, Tsuge u. a. R. **84**, 112
— seine Kolloide in ihrer funktionellen Bedeutung für das Transportgeschehen im Organismus, Bennhold. O. **85**, 171
Blutgerinnung als kolloidchemisches Problem, Wöhlisch. O. **85**, 179
— ihre pathologische Physiologie, Apitz. O. **85**, 196
Blutplasma, seine Eiweißkörper, Bennhold u. a. B. **85**, 361
Blutplasmagel und Diffusionsanalyse, Bucher. R. **84**, 371
Blutserum, seine physikalisch-chemischen Eigenschaften, Markewitsch u. a. R. **85**, 92
Boden, Analyse seiner Struktur, Sekera. R. **84**, 111
— Dynamik der deutschen Acker- und Waldböden, Laatsch. B. **85**, 98
Brikettierung von Brennstoffen, Schuster. P. B. **84**, 242
Briketts. Quellerscheinungen bei Braunkohlenbriketts und ihre Bekämpfung, Fritzsche. R. **85**, 97
Brompalmitinsäure, elektrische Eigenschaften ihrer Filme, Gerowitsch u. a. R. **84**, 233
Bromsilber, darin enthaltene artfremde Keime, Lüppo-Cramer. O. **84**, 340
Brot und Hülsenfrüchte, ihre Verdaulichkeit, Steudel. R. **84**, 116
Bruchausbreitungs-Geschwindigkeit, Schardinsche, ihre Bedeutung, Smekal. R. **85**, 89
Bücher, ihre Dauerhaftigkeit, Reichardt. R. **84**, 116

Carotinoide und Phototropismus, Bünning. R. **84**, 235
Cellophan, feuchtigkeitsechtes, Kanamaru, Shiratori und Nakamura. O. **84**, 50, 323
— Polarisationsmikroskopische Versuche mit Bravaisschen Doppelplatten aus Cellophan, Pfeiffer. O. **85**, 49
Chemie, anorganische. Handbuch, Abegg, Auerbach, Koppel. B. **84**, 378
— gewerbliche, Praktikum, Hessenland. B. **84**, 379
Chloroplasten, ihr Feinbau, Menke. O. **85**, 256
— vergoldete, ihr Dichroismus und ihre Doppelbrechung, Menke u. a. R. **84**, 235
Cholesterin, bestrahltes, seine Photoaktivität ein pseudophotographischer Effekt, Stavely u. a. R. **84**, 112

Dammarlösungen, ihre Zähigkeit, Mantell u. a. R. **84**, 376
Dampffesthaltungsvermögen aktiver Gele, Krczil, Schätzler und Brixel. O. **84**, 144
Dampfschutzschicht, Leidenfrostsche, in Vakuumverdampfern, Schmid u. a. R. **84**, 366
Deformationen, schnell verlaufende, in dispersen Systemen, Nassedkin. R. **85**, 90
Diaphragmen, ihr elektroosmotisches Verhalten, Jurschenko. R. **85**, 90
Dielektriken, elektrokinetische Erscheinungen: Ablenkung der Teilchen mit dem Querfeld, Tarejew. R. **84**, 110
Dielektrische Konstanten des auf dem Silikagel adsorbierten Wassers, Silenko u. a. R. **84**, 110
Diffusion in Flüssigkeiten, Linhart. R. **85**, 88
— und Reaktion von Wasserstoff in KBr-Kristallen, Hilsch. R. **84**, 112
— und Ultrazentrifugierung in der Eiweißchemie, Svedberg. O. **85**, 119
— von Wasserstoff durch regenerierte Zellulose und einige Zellulosederivate, de Boer u. a. R. **84**, 366
Diffusionsanalyse am Blutplasmagel, Bucher. R. **84**, 371
Diffusionskonstanten der Aminosäuren, Polson. R. **84**, 111
Dikarbongas, seine Reaktionen, Klemenc u. a. R. **85**, 89
Disperses System, Zusammenhang zwischen seinem Widerstand gegen Zusammenpressung und der Geschwindigkeit der Deformation, Nassedkin. R. **84**, 371
Dysenteriegift, lösliches, seine Herstellung durch Zerkleinerung und Extraktion der Bakterienleiber, Hansen. R. **85**, 92

Edestin, ein wasserlösliches Derivat und dessen Bedeutung für die Theorie der Protein-Denaturierung, Bailey. R. **85**, 88
Ei. Die Beziehung zwischen Zytolyse und Entwicklungserregung des Seeigeleies, Lindahl. R. **84**, 114
Eisen und seine Verbindungen, Koppel. B. **84**, 378
Eisenhydroxyd, Untersuchung seiner Peptisation durch elektroosmotische Messungen, Sapromotow u. a. R. **84**, 369
Eisenhydroxydsol, seine Herstellung in Anwesenheit von Oxysäuren und entwässerndem Alkohol, Markewitsch u. a. R. **84**, 369
Eisenhydroxydsole, erhalten nach der Methode der Oxyverbindungen in Gegenwart von Alkohol, ihre Beständigkeit, Markewitsch u. a. R. **84**, 370
Eisen(III)oxydhydrat, amorphes, von Alfons Krause, Fricke. R. **84**, 112
Eisenoxydhydrat. Darstellung und katalytische Wirksamkeit von reinem γ-FeOOH und daraus gewonnenem γ-Fe_2O_3, Glemser. R. **84**, 367

Eisenoxydsole, ihre magnetische Doppelbrechung, Errera. R. 84, 111
Eiweiß, elektrophoretische Messungen, Tiselius. O. 85, 129
— Kolloide Eigenschaften der Weizen-Eiweißfraktionen, Kuhlmann. R. 84, 238
— -Lipoid-System, seine polarisationsoptische Analyse, erläutert am Außenglied der Sehzellen, Schmidt. O. 85, 137
— s. a. Serumeiweißkörper
Eiweißchemie, Ergebnisse der Ultrazentrifugierung und Diffusion, Svedberg. O. 85, 119
Eiweißkörper des Blutplasmas, Bennhold u. a. B. 85, 361
Eiweißstoffe des Klebers, physikalisch-chemische Eigenschaften ihrer Oberfläche, Gerschsohn. R. 84, 238
Elastizitätsgrenze in bezug auf die Molekularvorgänge, Smekal. R. 84, 371
Elektrische Doppelschichten von Teilchen, Theorie ihrer Wechselwirkung und die Theorie der aggregativen Stabilität lyophiler Kolloide und dispersen Systeme, Derjagin. R. 84, 369
— Isolierstoffe, Böning. B. 85, 361.
Elektrochemie der Kolloide, einige Hypothesen und Gesetzmäßigkeiten, Kistjakowskii. R. 84, 369
— der Kongofarbsole, Pauli und Szarvas. O. 84, 179
— der Platinsole: Natur der elektrischen Leitfähigkeit der Sole, Bach u. a. R. 84, 109
— einiger hochgereinigter lyophiler Sole: Alginsäuresol, Pauli und Sternbach. O. 84, 291
Elektrodialyse, ihre Methodik, de Bruyn und Troelstra. O. 84, 192
— zur Reinigung der Zellulose und ihrer Derivate, Kargin u. a. R. 84, 117
Elektrokinetische Phänomene, Abramson u. a. R. 85, 94
Elektrolyte, ihre Speicherung, Jacques u. a. R. 85, 95
Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität: Der Einfluß der Ionenspreizung, Ostwald. O. 85, 34.
Elektrolytlösungen, ihre Ausbreitung auf Filterpapier, Prosad und Ghosh. O. 84, 275
Elektrophoretische Messungen am Eiweiß, Tiselius. O. 85, 129
Emailschlicker, seine Eigenschaften: Sekundäres Fließen und Thixotropie, Asurew u. a. R. 84, 110
Embolie und Steinkrankheiten, Bedeutung der Synärese für ihre Entstehung und Behandlung, Lampert. O. 85, 212
Emulgatoren, natürliche, ihre emulgierende Fähigkeit, Jermolenko u. a. R. 85, 89
Emulsionen, ihre Entmischung, Cheesman und King. O. 84, 100
Entmischung, flüssig-flüssige, dabei auftretende Oberflächenbildung, Lepeschkin. O. 85, 52
Entwicklung, photographische, ihre kolloidchemische Beeinflussung, Lüppo-Cramer. R. 84, 114
Entwicklungserregung des Seeigeleies in Beziehung zur Zytolyse, Lindahl. R. 84, 114
Enzymforschung, Ergebnisse, Nord und Weidenhagen. B. 85, 99
Enzymverteilung im Protoplasma, Holter u. a. R. 85, 92
Erstarren unterkühlter Pflanzengewebe unter Einwirkung mechanischer Stöße, Luyet u. a. R. 84, 236
Farbe und Fluoreszenz der Farbstoffe im kapillaranalytischen Bilde, Bugyi. O. 84, 74
Farben. Die Haltbarkeit von Anstrichfarben auf Hölzern, die mit Stoffen zur Fernhaltung von Termiten behandelt wurden, Randall. R. 84, 376
— tierische, ihr Gummiartigwerden, Wigdorow. R. 85, 97
— Trocknen von Leinölfarben, Nicholson u. a. R. 84, 115
— und Werkstoffkunde, Taschenbuch, Wagner. B. 84, 121
Farbenlehre Goethes, Schrifttum darüber, Richter. B. 84, 121
Färbevorgang, direkter, bei Zellulosefasern, seine Abhängigkeit von deren Feinbau, Schramek und Helm. O. 85, 291
Farbstoffe, ihre Bedeutung für die experimentelle Therapie von Infektionskrankheiten, Schulemann. O. 85, 219
— ihre Wanderung in den Siebröhren, Schumacher. R. 84, 112
— öllösliche, ihre Löslichkeit in wässerigen Lösungen stabiler Schutzkolloide als Beispiel echten reversiblen Gleichgewichts, Mc Bain u. a. R. 84, 370
— saure, ihre Anthrazytose, Fautrez. R. 85, 97
Färbung pflanzlicher Zellmembranen und Zellsäfte mit Azur unter Einwirkung von Nitraten, Pekarek. R. 84, 237
Faserstoffe, ihr Deformationsmechanismus: Doppelbrechung der Hermans'schen Hydratzellulosegele, Kratky und Platzek. O. 84, 268
— ihr mizellarer Aufbau und Vorgänge bei ihrer Deformation: Theorie der Netzstrukturen, Kratky O. 84, 149
— pflanzliche, ihre Aufschließung mit mehrwertigen Alkoholen, Erbring und Geinitz. O. 84, 215
— Zusammenhang von mechanischen Eigenschaften mit ihrem mizellaren Aufbau, Kratky. R. 84, 115
Ferment, gelbes, seine Reindarstellung aus Hefe durch Adsorptionsverfahren, Weygand u. a. R. 84, 377
Fermente und fermentative Prozesse unter der Wirkung von Strahlen, Cronheim. R. 85, 94
Ferromagnetische Gele, ihre Entstehung und einige verwandte Erscheinungen, Katsurai und Yamasaki. O. 84, 311
Fettsäuren, potentiometrische Titrationen ihrer Natriumsalze, Ekwall. O. 84, 284
— synthetische, zur Herstellung für Seifen, Imhausen. O. 85, 234
Feuchtigkeitsbestimmung von Stoffen nach elektrischen Methoden, Stepanenko u. a. R. 84, 234
Feuersteine. Die Entstehungsgeschichte verschiedener Arten von Kreidefeuersteinen, Wetzel. R. 85, 91
Fibrinmizellen in Lösung, ihre Form, Boehm. R. 85, 93
Film, an einer Lösung adsorbiert, seine optische Dickenmessung, Langmuir u. a. R. 84, 366

Filme. Der Einfluß von Natriumionen auf die Amalgamierbarkeit dünner Silberschichten, Kehler. R. **85**, 87
— Der elektrische Widerstand dünner Metallschichten, die bei niederer Temperatur kondensiert sind, Mitchell. R. **85**, 88
— Eigenschaften dünner Metallschichten, Demenew u. a. R. **84**, 233.
— Interlamellare Quellung von vakuumsublimierten CaF_2-Schichten durch adsorbiertes Zäsium, Dippel u. a. R. **84**, 109
— Kinetik der Bildung und Solvatation zweidimensionaler Gebilde, Talmud. R. **84**, 233
— Struktur und Optik aufgedampfter Metallschichten, Haß. R. **84**, 108
— übereinandergeschichtete, von Proteinen und ihre Eigenschaften, Langmuir u. a. R. **84**, 108
— von u-Brompalmitinsäure, ihre elektrischen Eigenschaften, Gerowitsch u. a. R. **84**, 233
Filter. Antiaerosolfilter aus Alfapaste, Dautrebande u. a. R. **84**, 117
Filter-Kippmesser, Handbuch der chemisch-technischen Apparate, Kieser. B. **84**, 120
Filterpapier und die Ausbreitung von Elektrolytlösungen, Prosad und Ghosh. O. **84**, 275
Fischraumisolierung mittels Glaswolle, Lehr. R. **84**, 377
Fließkunde, industrielle, Einführung Scott, Blair. B. **85**, 359
Flockung von Mangandioxydsolen mit Quecksilbersulfatlösung und die Verschiebung der Absorptionsgrenze, Purushotham. O. **85**, 32
Flotation. Adsorption von Flotationsreagenzien an mineralischen Oberflächen mittels der an ihnen bewirkten Änderung der Benetzbarkeit, Rimskaja. R. **85**, 95
— des aus Lösungen auf aktivierter Kohle adsorbierten Goldes, Jassjukewitsch. R. **85**, 95
— Die Benetzbarkeit mineralischer Pulver, Lubman. R. **84**, 374
— Einfluß der Komponenten einer Mischung von Mineralien, auf die Flotation der einzelnen Minerale, Eigeless. R. **85**, 95
— eisenfreier Erze und die physikochemische Rolle der Luft, Malinowski. R. **85**, 96
— Filmflotation mineralischer Pulver als Untersuchungsmethode der Wirkung der Reagenzien beim Schaumflotationsprozeß, Lipetz. R. **85**, 96
— sulfidischer Minerale, Einfluß der Oxydation, Schwedow u. a. R. **84**, 373; **85**, 95
— und Oberflächenenergie, Mokruschin. R. **84**, 108
Flotationsprozesse und die Benetzungsisotherme, Manzew. R. **85**, 96
Flotierbarkeit des Goldes, untersucht mittels der Nullmethode, Mitrofanow. R. **84**, 374
— ihre Untersuchung mittels der Nullmethode, Mitrofanow. R. **84**, 374
Fluoreszeinkalium, seine Speicherung und Wanderung in pflanzlichen Geweben, mikroskopisch untersucht, Strugger. R. **84**, 112
Fluoreszenzmikroskopie, ihre Anwendung in der Histologie und Chemie, Haitinger. B. **84**, 238
Fluoreszierende Mineralien: Fluorit, Déribéré. R. **84**, 373
Fluoride, ihre Entfernung aus natürlichen Wässern durch Kalziumphosphate, Mc Intire u. a. R. **84**, 117
— ihre Entfernung aus Trinkwasser durch Trikalziumphosphat, Adler u. a. R. **84**, 117
Flüssig-flüssige Entmischung, dabei auftretende Oberflächenbildung, Lepeschkin. O. **85**, 52
Flüssigkeiten, nichtwässerige, Seki. R. **84**, 118
Frosch, Rolle der elektrischen Kräfte bei dem Phänomen der einseitigen Permeabilität der Haut, Rubinstein u. a. R. **84**, 235

Gallium, Indium und Thallium, Einecke. R. **84**, 374
Gasanalyse, Bayer. B. **84**, 378
— mit platiniertem Silikagel als Katalysator, Kobe u. a. R. **84**, 234
Gasteiner Thermen, ihre mineralischen Absätze, Dittler u. a. R. **85**, 91
Gefriereren, rasches, neues Verfahren, Taylor. R. **84**, 377
Gelatine, Fasern und andere Stoffe, ihre Belastungsdruck-Charakteristik, Saxl. R. **84**, 372
— in Mischung mit Aminosäuren, ihr isoelektrischer Punkt, Liesegang. O. **84**, 24
— untersucht mittels der Ultrazentrifuge, Sanigar u. a. R. **84**, 371
Gele, aktive, ihr Dampffesthaltungsvermögen, Krczil Schätzler und Brixel. O. **84**, 144
— Entstehung ferromagnetischer und einige verwandte Erscheinungen, Katsurai und Yamasaki. O. **84**, 311
— organische thixotrope, ihre Eigenschaften und Struktur, Kandelaki u. a. R. **84**, 110
Gelees mit Pektinzucker, ihre Entstehung, Herzer. O. 85, 56
Gemüse, ihr gebundenes Wasser, Sslesow. R. **84**, 238
Geologische Karte der Pfalz, 1:100000. B. **84**, 121
Gerbereichemisches Taschenbuch. B. **84**, 241
Gerberisches Verhalten von Sulfitzellulosegerbextrakten, Stather u. a. R. **84**, 375
Gerbwirkung von Sulfitzelluloseextrakten, Grassmann u. a. R. **84**, 374
Gichtstaub, ein deutscher Isolierstoff aus der Roheisengewinnung, Wahls. R. **84**, 118
Glas, Parks u. a. R. **85**, 88
— Die Struktur von Quarzglas nach röntgenographischen Untersuchungen, Warren u. a. R. **84**, 114
— Erzeugung von Rosalinglas in Tanköfen, Shukowski u. a. R. **85**, 96
— Keramik, Email, Sprechsaal-Kalender, Koerner. B. **84**, 121
— Optimale Größe von Sandkörnern für die Glasschmelze, Raf. R. **84**, 374
— Strukturviskosität an erweichendem Selenglas, Jenckel. O. **84**, 266
— und Aluminium, Bally. R. **84**, 374
Gläser, Natur ihrer mechanischen Festigkeitseigenschaften, Smekal. R. **84**, 374
— und Kunstharze, Vorgänge bei ihrer Abkühlung, Jenkel. R. **84**, 114
Glasfäden, dünne, ihre mechanischen Eigenschaften, Smekal. R. **84**, 366
Glasflächen, ihre Veränderung durch Schleifen und Polieren, Brandt. R. **84**, 367

Glasstruktur, ihre Erschließung aus Fluoreszenzbeobachtungen, Tomaschek u. a. R. **84**, 371
Gleichgewicht, echtes reversibles, als Beispiel die Löslichkeit öllöslicher Farbstoffe in wässerigen Lösungen stabiler Schutzkolloide, Mc Bain u. a. R. **84**, 370
Globuline s. Serumglobuline
Goethes Farbenlehre, Schrifttum darüber, Richter. B. **84**, 121
Gold, aus Lösungen auf aktivierter Kohle adsorbiert, seine Flotation, Jassjukewitsch. R. **85**, 95
— kolloides, seine Haltbarkeit unter hydrothermalen Bedingungen, Frondel. R. **85**, 92
— Untersuchung seiner Flotierbarkeit mittels der Nullmethode, Mitrofanow. R. **84**, 374
Golgikörper, Grundlinien einer Theorie, Hirsch. R. **85**, 93
Graphit, kolloider, Nachweis seiner Adsorption aus Oleosolen an Metallflächen, Pavelka und Wischin. O. **84**, 334
Grenzflächen. Kationenwirkung an Grenzflächen von azidoidem Charakter, Seelich. O. **85**, 268
Gummierte Gewebe, Verfahren zur Bestimmung ihrer relativen Dampfdurchlässigkeit, Ssamarine u. a. R. **84**, 375

Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen unter Einfluß der Feinstruktur der Adsorptionsschichten, v. Buzágh. O. **85**, 318
— von Teilchen mikroskopischer Größe: Einfluß der Fettsäuren auf die Haftfähigkeit von Quarzteilchen, v. Buzágh und Zimmermann. O. **84**, 16
Harnsäure als Bildner von Liesegang'schen Ringen, Knöll. O. **85**, 290
Hartzerkleinerung, ihre Grundvorgänge, Smekal. R. **84**, 377
Harze. Löslichkeit von Naturharzen in Lösungsmitteln und Wachsen, Mantell u. a. R. **84**, 115
— natürlich extrahierte, ihre Entfärbung, Holowiecki. R. **84**, 116
— synthetische, aus Steinkohlenteer-Kohlenwasserstoffen, Carmody u. a. R. **84**, 115
— und trocknende Öle, Bradley u. a. R. **84**, 115
Haut, Rolle der elektrischen Kräfte bei dem Phänomen ihrer einseitigen Durchlässigkeit, Rubinstein u. a. R. **84**, 235
Hautproteine, Schneider. R. **84**, 373
Helium, sein Durchtritt durch Gläser, Kristalle und organische Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur, Lord Rayleigh. R. **84**, 368
Herz und Medusen, Rhythmik und Periodik ihrer Bewegungen, Bethe. R. **85**, 94
Hevealatex, seine Rahmung mittels Kolloiden, Vester. O. **84**, 63
Histamin, seine Entstehung aus Histidin, Holtz u. a. R. **84**, 235
Histologische Methodik, ihre physikochemischen Grundlagen, Zeiger. B. **85**, 97
Histophysiologie, Grundriß. Allgemeine Methoden und Probleme, Ries. B. **85**, 98
Hochmolekulare Stoffe, ihre Quellung und Löslichkeit, Moll. O. **85**, 335
Höhenstrahlung (Ultrastrahlung), Miehlnickel. B. **84**, 239
Holzanstrichmittel aus deutschen Rohstoffen, Anonym. R. **84**, 237
Holzfragen, Mitteilungen des Fachausschusses beim Verein deutscher Ingenieure und deutschen Forstverein. B. **84**, 119, 120
Holzprobleme der Gegenwart. B. **84**, 380
Holzverbindungen, ihre Dauerfestigkeit, Graf. B. **84**, 380
Holzverwertung, internationale Rundschau. B. **84**, 119
Hülsenfrüchte und Brot, ihre Verdaulichkeit, Steudel. R. **84**, 116
Hydratzellulose, die Aluminiumsalze höherer organischer Säuren fixiert hat (Feuchtigkeitsechtes Zellophan), Kanamaru, Shiratori und Nakamura. O. **84**, 50
Hydratzellulosegele, ihr mizellarer Aufbau, Hermans. O. **84**, 168
Hydrierung. Eine Apparatur für differentiale und integrale katalytische Hydrierung, Manegold und Peters. O. **85**, 310
Hydrophilität der Kolloide und das gebundene Wasser, Dumanski. R. **84**, 369
Hydrosole, Bedingungen ihrer Bildung, Andrejew. R. **84**, 369
— ein neuer Apparat zu ihrer Darstellung nach Bredig, Mokruschin u. a. R. **84**, 234

Industrie, anorganisch-chemische, ihre Verfahren. Jahresbericht über die Patente und die technische Literatur der Industrieländer. Berichtsjahr 1935, Siegel. B. **84**, 121
Infektionskrankheiten, Bedeutung der Farbstoffe für ihre experimentelle Therapie, Schulemann. O. **85**, 219
Inkrustation, selektive, von Mineralien, Frondel. R. **85**, 91
Interferrometer, seine Anwendung bei der Bestimmung des gebundenen Wassers, Dumanski u. a. R. **84**, 367
Intermizellarsubstanz junger, streckungsfähiger Membranen, ihre Alterung, Ruge. R. **84**, 235
Interstellare Materie, Lambrecht. R. **84**, 373
Interzelluläre Substanzen, die in Kulturen in vitro gebildet werden, ihre Eigenschaften und Strukturen, Litvac. R. **84**, 235
Ionenaktivierung in Lösungen der lyophilen Kolloide, Kotschanowski. R. **84**, 110
Ionenreihen in der Kolloidchemie und Biologie, Teunissen. O. **85**, 158
Ionenspreizung bei der Koagulation, Ostwald, O. **85**, 258.
Ionentransport in Gegenwart von Kolloiden, Bikerman. R. **85**, 88
Isoelektrischer Punkt von Mischungen von Gelatine mit Aminosäuren, Liesegang. O. **84**, 24
Isolierstoff Gichtstaub, Wahls. R. **84**, 118
Isolierstoffe, elektrische, Böning. B. **85**, 361
Isomorphie und Übersättigung, Klinkenberg. R. **85**, 90

Jod, kristallines, seine Bewegung in Kieselsäuregallerte, Müller. R. **85**, 88

Kaffee, Feinheit seiner Mahlung in ihrer Auswirkung auf den Extrakt und dessen Koffeingehalt, Bäßler u. a. R. **84**, 116
Kaliumjodid, seine Oxydation mit H_2O_2 in Gegenwart von Eisen(III)hydroxyden, Krause u. a. R. **84**, 368

Kältetechnisches Institut in Karlsruhe, seine Tätigkeit im Jahre 1936/37, Plank und Heiß. B. 84, 119
Kalziumfluorid-Schichten, vakuumsublimierte, ihre interlamellare Quellung durch adsorbiertes Zäsium, Dippel u. a. R. 84, 109
Kalziumhydroxyd, Wärme seiner Wechselwirkung mit Kaolin, $Al(OH)_3$ und Kieselsäure, Budnikow u. a. R. 84, 236
Kalziumkarbonat, Bedeutung anorganischer Faktoren bei seiner Ablagerung im Meer, Wattenberg. R. 85, 90
Kaolin, $Al(OH)_3$ und Kieselsäure, Wärme ihrer Wechselwirkung mit $Ca(OH)_2$, Budnikow u. a. R. 84, 236
Kapillaranalyse von Farbstoffen, Bugyi. O. 84, 74
Kapillarität und periodische Niederschläge, Nikiforow u. a. R. 84, 369
Karbosilikagele, ihre Darstellung und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften, Palkin u. a. R. 84, 118
Kartoffeln, erfrorene, Bestimmung ihrer Stärke, Körner u. a. R. 84, 116
Käse, Nachweis von darin enthaltener Gelatine, v. Fellenberg. R. 85, 97
Katalysatoren. Die Polydispersitätsanalyse von Nickelkatalysatoren, Charin u. a. R. 85, 89
Katalyse bei Gasanalysen durch platiniertes Silikagel, Kobe u. a. R. 84, 234
— heterogene, Storfer. R. 84, 366
— Inhibitors of Catalysis. The Phenomenon of Catalysis. Promoters and Poisons in Catalysis, Morrell und Egloff. B. 84, 119
Katalytische Aktivität wässeriger Wolframtrioxydsuspensionen, Reiff u. a. R. 84, 370
Kationen, bei denen Austauschfähigkeit und Adsorptionskapazität zusammenfallen, Gapon. R. 84, 109
Kationenwirkung an Grenzflächen von azidoidem Charakter, Seelich. O. 85, 268
Kautschuk und die Sorption von Wasser, Taylor u. a. R. 84, 375
— und Zellulose, Aufbau dieser makromolekularen Stoffe, Staudinger. R. 84, 367
— Zeiteffekt bei seiner raschen Dehnung, Hauk u. a. R. 84, 237
Kautschukähnliches Verhalten eines Kunststoffes (Oppanol), Brill u. a. R. 84, 111
Kautschukindustrie, amerikanische, Bourgois. R. 84, 375
Kernstruktur, besonders die Beziehungen zwischen Struktur im Leben und nach Fixierung, Pischinger. R. 84, 118
Kesselstein, Schutzkolloide als Mittel gegen sein Ansetzen, Jermolenko u. a. R. 84, 117
Kesselwasser. Feststoffe bei seinem Schäumen, Foulk u. a. R. 84, 117
Kieselsäure. Feuerfeste Baustoffe silikatischer und silikathaltiger Massen. Koeppel. B. 84, 240
— Koagulation ihrer alkalischen Sole durch die Lösungen des essigsauren Bleis, Kupfers, Kupfersulfats und Eisenchlorids, Krestinskaja u. a. R. 84, 368
— Wirkung von Kupfersulfat, Magnesiumsulfat und Schwefelsäurelösungen auf ihre Sole, Krestinskaja u. a. R. 85, 88
Kieselsäuregele, Hurd u. a. R. 84, 368
Kleber, physikalisch-chemische Eigenschaften der Oberfläche seiner Eiweißstoffe, Gerschsohn. R. 84, 238
— seine Hydratation und die seiner Eiweißstoffe, Gerschsohn. R. 84, 238
Koagulation, eine Methode zu ihrer Bestimmung, Wannow. O. 85, 332
— Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität: Der Einfluß der Ionenspreizung. Ostwald. O. 85, 34
— langsame, des Arsensulfidsols, Treppeneffekt, Joshi u. a. R. 84, 111
— und Polymerisation, ihre Kinetik, Dumanski u. a. R. 84, 370
Kolloidelektrochemie, einige Hypothesen und Gesetzmäßigkeiten, Kistjakowskii. R. 84, 369
Kolloidphänomene, Dubrisay. B. 84, 378
Kolloid-Symposium, U. S. A. Bericht über die 15. Hauptversammlung nach Autorreferaten. S. R. 84, 357
Kolloidwissenschaft, ihre andere geschichtliche Wurzel, Ostwald. O. 84, 3
Koazervate. Einfluß der Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate, Bungenberg de Jong u. a. R. 84, 113
— Einfluß organischer Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatid-Koazervate, Koets u. a. R. 84, 236
Koazervation der Amylophosphorsäure mit Proteinen, Koets. R. 84, 111
Kohle, aktive, ihre Umladung in einer Sauerstoffatmosphäre, Bach u. a. R. 84, 233
Kohlen, ihre Bildung und chemischer Bau, Erasmus. B. 84, 240
Kohlendioxyd, seine Absorption, Killeffer. R. 84, 118
Kollagen, seine intra- und intermizellare Quellung bei $p_H = 5$, Fokina, R. 84, 110
Kollagenfaser, ihre Untersuchung während des Alkaliquellungsprozesses, Fokina. R. 84, 110
Kolloide Lösungen, Bedeutung der Viskosität für die Erforschung ihres Baues, Philippoff. O. 85, 324
Kolloid-Gesellschaft, Bericht über die XII. Hauptversammlung am 16. und 17. September 1938 in Stuttgart. O. 85, 113
Kondensationskerne, entstehen sie an der Meeresoberfläche? Findeisen. R. 85, 91
Kongofarbsole, ihre Elektrochemie, Pauli und Szarvas. O. 84, 179
Korrosion, ihre Verhinderung durch Natriumsilikat in Wasser, Stericker. R. 84, 114
— interkristalline, und Kristallorientierung, Snoek. R. 84, 236
Kristall, Adsorption an seinen Grenzflächen mit der Lösung, Davis u. a. R. 85, 90
Kristalle. Absorptionsbanden und Energiebänder von Alkalihalogenid-Kristallen, Smekal. R. 84, 372
— Bestimmung ihrer relativen Oberflächenenergie mittels der Bohrmethode, Kuznezow. R. 85, 89
— Diffusion und Reaktion von Wasserstoff in KBr-Kristallen, Hilsch. R. 84, 112

Kristalle, Festigkeitsuntersuchungen an Steinsalzkristallen, Burgsmüller. R. **84**, 372
— flüssige, Begründung der Schwarmtheorie, Fürth u. a. R. **84**, 373
— Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Steinsalzkristallen, Krügel. R. **84**, 372
— Wärmebehandlung und Diffusion in Salzkristallen, Rexer. R. **84**, 372
Kristallorientierung und interkristalline Korrosion, Snoek. R. **84**, 236
Kryolyse, ihre Ergebnisse und Anwendung auf Kolloide, Holzapfel. O. **85**, 272
Kunstharze und Gläser, Vorgänge bei ihrer Abkühlung, Jenkel. R. **84**, 114
Kunstseide- und Zellwolleindustrie, internationale, Handbuch 1937/38, Moßner. B. **84**, 122
Kunstseiden, ihre Knitterfestigkeit, Elöd u. a. R. **84**, 237
Kunststoff Oppanol, sein kautschukähnliches Verhalten, Brill u. a. R. **84**, 111

Laminarsysteme, experimentelle Untersuchungen: Bildung und Eigenschaften dünner Schwefelhäutchen auf der Oberfläche von Kupferchloridlösungen, Mokruschin u. a. R. **84**, 369
Latex. Die Brechung des Hevea-Latex mittels Kolloide, Vester. O. **84**, 63
Latexmischungen, ihre Vorbereitung und Prüfung, Mac Kay. R. **84**, 375
Latexsorten, ihre kolloidchemische Untersuchung, Dogodkin u. a. R. **84**, 375
Leber. Die Veränderungen des kolloidosmotischen Druckes des zu- und abströmenden Blutes der Leber beim anaphylaktischen Schock, Tsuge u. a. R. **84**, 112
— Die Veränderungen des kolloidosmotischen Drukkes ihres Blutes beim Histamin- und Peptonschock, Tsuge. R. **84**, 373
Leim- und Gelatineindustrie, wissenschaftliche und technische Neuerungen, Simon. S. R. **84**, 101
Leime, hochwertige, Bestimmung ihrer Fugenfestigkeit, Sauer und Willach. O. **84**, 205
Leinöl, unbehandeltes, seine Oxydation, Vernon u. a. R. **84**, 115
Leinölfarben, ihre Trocknung, Nicholson u. a. R. **84**, 115
Leitfähigkeitsanomalien (Feld- und Frequenzeffekte) in molekular- und kolloiddispersen Lösungen, Hoffmann. S. R. **84**, 344
Leukozyten, lebende, die Untersuchung ihrer Klebrigkeit als bioklimatische Arbeitsmethode, Bayer u. a. R. **84**, 373
Lichtabsorption in alternden Rauchen, Smirnow u. a. R. **84**, 367
Lichtstreuung. Die Dispersion der Depolarisation bei der Lichtstreuung in kolloiden Systemen, Krishnan. O. **84**, 2
— Eine Methode zum Nachweis molekularer Aggregation durch Lichtstreuung, Krishnan. O. **84**, 8
Liesegang-Phänomen als Quelle kolloider Materie, Copisarow. R. **84**, 236.
Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure, Knöll. O. **85**, 290
Lignin für plastische Massen, Boehm. R. **84**, 375
— und Zellulose, ihre mechanische Bindefähigkeit, Bailey. R. **84**, 114
Löslichkeit und Quellung hochmolekularer Stoffe, Moll. O. **85**, 335
Lösungen, Alterung ihrer Oberflächen, Doss. O. **84**, 138
Lösungsmittel, Beziehung zwischen Adsorption, Löslichkeit und Polarität, Ermolenko u. a. R. **84**, 369
Luft, ihre physikochemische Rolle bei der Flotation eisenfreier Erze, Malinowski. R. **85**, 95
— und technische Gase, ihre Trocknung mit aktivierter Tonerde, Derr. R. **84**, 377

Magnetische Doppelbrechung von Eisenoxydsolen, Errera u. a. R. **84**, 111
Mahlen, seine Entwicklung, Work. R. **84**, 118
Mahlgut, seine kolloiden Anteile, Andreasen. R. **84**, 118
Mahlungsvorgang: Abhängigkeit zwischen dem Mahlungsgrade eines Papierstoffes und der Konzentration des Wassers an Elektrolyten, Kanamaru. O. **84**, 222
Manganablagerungen bei Wasserpflanzen als Folge des physiologisch polarisierten Massenaustausches, Arens. R. **84**, 114.
Mangandioxydsole, Verschiebung der Absorptionsgrenze während ihrer Flockung mit Quecksilbersulfatlösung, Purushotham. O. **85**, 32
Mathematische Theorie der Kolloide im Anschluß an experimentelle Untersuchungen über die Solvatation von Oberflächen, Derjagin u. a. R. **84**, 233
Mediziner, chemisches Praktikum, Bode-Ludwig. B. **84**, 239
Melanoidine, Enders. O. **85**, 74
Membranen: Metallmembranen, Silbermembranen, Ssantolow u. a. R. **84**, 108
— semipermeable, anorganischer Salze, ihre Struktur, Fordham u. a. R. **85**, 88
Metall. Das Verhalten metallischer Werkstoffe bei Beanspruchung durch Flüssigkeitsschlag, Vater. R. **84**, 114
Metalle. Kristallorientierung und interkristalline Korrosion, Snoek. R. **84**, 236
Metallkristalle, Verteilung von Beimengungen, Smialowski. R. **84**, 114
Metallschichten, aufgedampfte, ihre Struktur und Optik, Haß. R. **84**, 108
— dünne, die bei niederer Temperatur kondensiert sind, ihr elektrischer Widerstand, Mitchell. R. **85**, 88
— dünne, ihre Eigenschaften, Demenew u. a. R. **84**, 233
Meteorologie. Die kolloidmeteorologischen Vorgänge bei der Niederschlagsbildung, Findeisen. R. **85**, 91
Methyl-Methakrylat, seine Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, Strain. R. **84**, 116
Mizellarlehre erläutert am Beispiel des Faserfeinbaues, Frey-Wyssling. O. **85**, 148
Mikroskop, Ehringhaus. B. **84**, 238

Mikroskopie: Fluoreszenzmikroskopie, ihre Anwendung in der Histologie und Chemie, Haitinger B. **84**, 238
Mizellarer Aufbau der Hydratzellulosegele, Hermans. O. **84**, 168
Mizellarstruktur und Deformationsvorgänge bei Faserstoffen: Theorie der Netzstrukturen, Kratky. O. **84**, 149
— und ihre Beziehung zur Zellulose, Mc Bain u. a. R. **85**, 89
Molekulare Aggregation durch Lichtstreuung, eine Methode zu ihrem Nachweis, Krishnan. O. **84**, 8
Molekularvorgänge an der Elastizitätsgrenze, Smekal. R. **84**, 371
Moleküle, Methoden zur Bestimmung ihrer elektrischen und geometrischen Struktur, Debye. B. **84**, 239

Nitrozellulose, ihr ζ-Potential, Kanamaru, Takada und Maeda. O. **84**, 42
— Umsetzungswärme mit ihren Lösungsmitteln, Papkow. R. **84**, 237
Nitrozellulosesole, Veränderung ihrer Viskosität, Morosow u. a. R. **84**, 375
Nervenelemente, ihre zentralen und peripheren Verbindungen, gesehen vom Standpunkt des Physiologen, Bethe. R. **85**, 94
Nickelkatalysatoren, ihre Polydispersitätsanalyse, Charin u. a. R. **85**, 89
Niederschlagsbildung durch kolloidmeteorologische Vorgänge, Findeisen. R. **85**, 91

Oberflächen, ihre Physik und Chemie, Adam. B. **85**, 359
— ihre Solvatation und deren Anwendung zur Entwicklung einer mathematischen Theorie der Kolloide, Derjagin u. a. R. **84**, 233
— von Lösungen, ihre Alterung, Doss. O. **84**, 138
Oberflächenaktive Stoffe, Methode zur Bestimmung ihrer Benetzungsfähigkeit, Schmelewa. R. **84**, 234
Oberflächenbildung bei der flüssig-flüssigen Entmischung, Lepeschkin. O. **85**, 52
Oberflächenenergie und Flotation, Mokruschin. R. **84**, 108
Oberflächenspannung von Salzsäure, ihre Erniedrigung durch organische Basen, Jenckel. R. **84**, 374
Oiticica- und Tungöle, Sorenson. R. **84**, 115
Öl. Einfluß von elektrischen Gasentladungen auf Kohlenwasserstofföle, Berberich. R. **84**, 115
— Oiticica- und Tungöle, Sorenson u. a. R. **84**, 115
— Oxydation von unbehandeltem Leinöl, Vernon u. a. R. **84**, 115
Öle, trocknende, ihre Kolloidchemie, Auer. R. **84**, 376
— trocknende, und Harze, Bradley u. a. R. **84**, 115
Oleat und Adiebat, ihre peptisierende und koagulierende Fähigkeit, und der Einfluß der Elektrolyte, Sserb-Sserbina. R. **84**, 369
Oleat- und Phosphatidkoazervate unter Einfluß von Nichtelektrolyten, Bungenberg de Jong u. a. R. **84**, 113
— und Phosphatidkoazervate unter Einfluß organischer Nichtelektrolyte, Koets u. a. R. **84**, 236
Oligodynamie in Theorie und Praxis, Hosenfeld. R. **84**, 114
Öloxydation, elektrisch und chemisch untersucht, Balsbaugh u. a. R. **84**, 115
Öltropfen unter Einwirkung von Bestrahlung, Stenstrom u. a. R. **84**, 368
Oppanol, sein kautschukähnliches Verhalten, Brill u. a. R. **84**, 111
Organolithe. Organische basenaustauschende Stoffe, Burrell. R. **84**, 117
Organosole, ihre Stabilität, Erbring und Wenstöp. O. **85**, 342
Orthosalpetersäure, ihre Herstellung und Konstitutionsermittlung, Simon und Höppner. O. **85**, 8
Oxydation von KJ mit H_2O_2 in Gegenwart von Eisen(III)hydroxyden, Krause u. a. R. **84**, 368

Papierstoff, Abhängigkeit zwischen seinem Mahlungsgrade und der Konzentration des Wassers an Elektrolyten, Kanamaru. O. **84**, 222
Patente und technische Literatur der Industrieländer über die Verfahren der anorganisch-chemischen Industrie. Berichtsjahr 1935, Siegel. B. **84**, 121
Patient und Wetter, Petersen. B. **84**, 121
Pektin-Zucker-Gelees, ihre Entstehung, Herzer. O. **85**, 56
Pektine und mechanische Pergamentisierbarkeit von Zellstoffen, Werz u. a. R. **84**, 375
Pektinstoffe, Einfluß mineralischer und organischer Produkte auf die Viskosität ihrer Lösungen, Gaponenkow. R. **84**, 369
— ihre Bestimmung, Schneider u. a. R. **84**, 237
Peptisation von Aluminiumoxydhydrat durch Ammoniak bei Gegenwart von Borsäure, Pavelka. O. **84**, 303
Periodische Niederschläge aus Lösungen bei Verdampfung des Lösungsmittels, Theorie, Jermolenko. R. **84**, 370
— — und die Kapillarität, Nikiforow u. a. R. **84**, 369
Pfalz, geologische Karte 1:100000. B. **84**, 121
Pflanzen. Manganablagerungen bei Wasserpflanzen als Folge des physiologisch polarisierten Massenaustausches, Arens. R. **84**, 114
Pflanzengewebe, Speicherung und Wanderung des Fluoreszeinkaliums, Strugger. R. **84**, 112
— unterkühlte, Wirkung mechanischer Stöße auf ihr Erstarren, Luyet u. a. R. **84**, 236
p_H in der lebenden Zelle, Spek. O. **85**, 162
Phenole, ihre Oxydation durch H_2O_2 bei Gegenwart von anorganischen Katalysatoren, Kar. R. **85**, 88
Phosphor. Organo-Phosphore mit anorganischem Grundmaterial, Chomse u. a. R. **84**, 373
Photoaktivität des bestrahlten Cholesterins, ein pseudophotographischer Effekt, Stavely u. a. R. **84**, 112
Photographie. Kolloidchemische Beeinflussung der photographischen Entwicklung, Lüppo-Cramer. R. **84**, 114
— Patentlage auf dem Gebiet der photographischen Emulsionstechnik, Socher. P. B. **84**, 381
— Verbesserung der Grüntonung von Bildern durch Beizung mit Farbstoffen, Namias. R. **85**, 96

Phototropismus und Carotinoide, Bünning. R. **84**, 235
Physiologen-Tagung, internationale, in Zürich 1938. Kongreßbericht, Pfeiffer. S. R. **85**, 351
Plasmafibrinogenase, ihre Aktivierung, Wöhlisch u. a. R. **85**, 94
Plastische Massen aus Lignin, Boehm. R. **84**, 375
— — The British Plastics Year Book 1938. B. **84**, 119
Plastizität und Viskosität disperser Systeme, Wolarowitsch u. a. R. **84**, 367
Platinsole, ihre Elektrochemie, Balaschowa u. a. R. **84**, 368
— ihre Elektrochemie: Die Natur der elektrischen Leitfähigkeit der Sole, Bach u. a. R. **84**, 109
Polarisationsmikroskopische Versuche mit Bravais'schen Doppelplatten aus Zellophan, Pfeiffer. O. **85**, 49
Polymerisation und Koagulation, ihre Kinetik, Dumanski u. a. R. **84**, 370
Polystyren-Film, einige daran beobachtete Erscheinungen und die daraus gefolgerten Betrachtungen, van Iterson jr. und Buyn. O. **85**, 60
Potentialsprung und Ionenadsorption an der Grenze fester Elektrolytlösung, Wdowenko. R. **85**, 87
Potentialunterschiede in membranhaltigen Systemen, Unmack. R. **85**, 88
Praktikum, chemisches, für Mediziner, Bode-Ludwig. B. **84**, 239
Protein, Bedeutung eines wasserlöslichen Derivates des Edestins für die Theorie seiner Denaturierung, Bailey. R. **85**, 88
Protein. Bestimmung des verdaulichen Rohproteins auf künstlichem Wege, Schwarze. R. **84**, 371
Proteine der Haut, Schneider. R. **84**, 373
— in übereinandergeschichteten Filmen, Langmuir u. a. R. **84**, 108
— in Verbindung mit Polysacchariden, untersucht durch die Ultrazentrifuge, Mystkowski. R. **84**, 373
Protoplasma, Änderungen der anscheinenden Ionenbeweglichkeit, Osterhout. R. **85**, 94
— seine sauren Kolloide, Kedrowski. R. **84**, 118
— seine Vitalfärbung mit Rhodamin B und 6 G, Strugger. R. **84**, 113
Protoplasmastörungen, zelluläre, mit Chloroformtropfen, Modellversuche, v. Düngern. R. **85**, 93
Protoplasmatik der Stomatazellen der Gleitzone der Nepenthes-Kanne, Reuter. R. **84**, 236
Pyrit, seine Reaktion mit Xanthat, Schwedow u. a. R. **85**, 95

Quantenphysik, Einführung, Teichmann. B. **84**, 239
Quarzgerölle mit Eindrücken aus dem Konglomerat des Burnetien bei Weris, Macar. R. **85**, 90
Quarzglas, seine Struktur nach röntgenographischen Untersuchungen, Warren u. a. R. **84**, 114
Quarzteilchen, Einfluß von Fettsäuren auf ihre Haftfähigkeit in wässerigen Lösungen, v. Buzágh und Zimmermann. O. **84**, 16
Quecksilber, kolloide und physikalisch-chemische Eigenschaften seines Azetamids, Pesskow u. a. R. **84**, 367
Quecksilbersulfidsole und die unregelmäßige Reihe: HgS-Sol nach Winssinger, Sata und Niwase. O. **84**, 314
Quellung, interlamellare, von vakuumsublimierten CaF_2-Schichten durch adsorbiertes Zäsium, Dippel u. a. R. **84**, 109
— intra- und intermizellare, des Kollagens bei $p_H = 5$, Fokina. R. **84**, 110.
— und Löslichkeit hochmolekularer Stoffe, Moll. O. **85**, 335

Ramanspektroskopische Untersuchungen: Konstitution der Säuren der Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems. Herstellung und Konstitutionsermittlung der Orthosalpetersäure, Simon und Höppner. O. **85**, 8
Rauch von Zigaretten-Papieren, seine festflüssigen Bestandteile, Wenusch. R. **84**, 118
Rauche, alternde, ihre Lichtabsorption, Smirnow u. a. R. **84**, 367
Rekristallisationsvorgänge, Müller. R. **84**, 372
Rheologie, industrielle, Einführung, Scott Blair. B. **85**, 360
Rheumatismus, witterungsbedingter, und atmosphärisches Geschehen, Flach. B. **84**, 240
Rhythmik und Periodik, besonders im Hinblick auf die Bewegungen des Herzens und der Medusen, Bethe. R. **85**, 94
Rhythmische Fällungen, quantitativ untersucht, Neumann und Costeanu. O. **84**, 130
Rindenbildung an Bausteinen, Schmölzer. R. **85**, 91
Röntgeneffekt, ein biologisch-physikalischer, Staunig und Löbering. O. **84**, 319
Röntgenstrahlen-Analyse der kleinsten Strukturen der lebenden Materie, Clark. R. **85**, 94
Röntgenstrahlen, ihre biologische Wirkung. Ein theoretischer Überblick, Crowther. R. **85**, 95

Salpetersäure s. Orthosalpetersäure
Salze, schwerlösliche, Synthese ihrer Hydrosole durch Elektrolyse, Saprometow u. a. R. **84**, 367
Salzsäure, Erniedrigung ihrer Oberflächenspannung durch organische Basen, Jenckel. R. **84**, 374
Sandkörner für die Glasschmelze, ihre optimalste Größe, Raf. R. **84**, 374
Säuren der Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems: Herstellung und Konstitutionsermittlung der Orthosalpetersäure, Simon und Höppner. O. **85**, 8
Schaumbeständigkeit: Kinetik der Schaumsynärese, Arbusow u. a. R. **84**, 109
Schäume, ihre mechanischen Eigenschaften, Siehr. O. **85**, 70
Schellack, sein chemischer Aufbau, Weinberger u. a. R. **84**, 376
— seine chemische Natur, Barnes. R. **84**, 376
— seine Natur und Konstitution durch Lösungsmittel, Schaeffer u. a. R. **84**, 376
Schlämmanalyse, ihr Wert für die Deutung feinkörniger Absätze, Kümel. R. **85**, 91
Schleifmittel, feinkörnige, Bestimmung ihrer Teilchengröße, Jones. R. **84**, 111
Schlicker, Bestimmung ihrer Wasserabgabe durch die Filtrationsanalyse, Glassen u. a. R. **84**, 377
Schock. Die Veränderungen des kolloidosmotischen Druckes des zu- und abströmenden Blutes der Leber beim anaphylaktischen Schock, Tsuge. R. **84**, 112
— Die Veränderungen des kolloidosmotischen Drukkes in der Leber beim Histamin- und Peptonschock, Tsuge. R. **84**, 373

Schutzkolloide, Sauer und Aldinger. O. 85, 295
— als Mittel gegen das Ansetzen von Kesselstein, Jermolenko u. a. R. 84, 117
Schwefel, analytische Chemie seiner Sauerstoffsäuren, Kurtenacker. B. 84, 378
— Einfluß der Xanthogenate auf seine Benetzung, Demenew. R. 84, 367
Schwefelhäutchen auf der Oberfläche von Kupferchloridlösungen, Mokruschin u. a. R. 84, 369
Schwerspat, feindispergierter, Wagner. R. 84, 374
Sedimentationsgeschwindigkeit und Sedimentationsgleichgewicht, ihre Bestimmung in Zentrifugen und durchsichtigen Ultrazentrifugen, Mc Bain u. a. R. 84, 371
Sehzellen, polarisationsoptische Analyse eines Eiweiß-Lipoid-Systems, erläutert an ihrem Außenglied, Schmidt. O. 85, 137
Seife, ihre äußere Reibung und ihre Klebrigkeit, Wolarowitsch u. a. R. 84, 237
Seifen aus synthetischen Fettsäuren, Imhausen. O. 85, 234
— der homologen Reihe der Fettsäuren, ihre peptisierende und flockende Fähigkeit, Sserb-Sserbina. R. 84, 233
— ihre Kompressions-Quellungswärme, Zilske. R. 84, 116
— polyvalente, Oberflächenaktivität und Aufbau ihrer Adsorptionsschichten, Ssolowjewa. R. 84, 108
Seifenlösungen, ihre Konstitution: Die kristallinen Abscheidungen, Ekwall. O. 85, 16
— wässerige, ihre Natur als oberflächenaktive Halbkolloide, Rehbinder u. a. R. 84, 237
Selen, seine Reaktionsfähigkeit im Licht und Dunkeln, Sterzel u. a. R. 84, 368
Serumdiagnostische Spezifität, ihre kolloidchemische Analyse, Fischer. R. 84, 373
Serumeiweißkörper, pathologische, ihre physikochemische Charakterisierung, Eirich. O. 85, 260
Serumglobuline normaler und immunisierter Menschen und Tiere, Unterschiede in ihrer Bindungsfähigkeit mit Polysacchariden, v. Przylecki. O. 85, 251
Siebröhren in bezug auf die Wanderung von Farbstoffen, Schumacher. R. 84, 112
Silberjodidsole, reine, de Bruyn und Overbeek. O. 84, 186
Silberschichten, dünne, Einfluß von Natriumionen auf ihre Amalgamierbarkeit, Kehler. R. 85, 87
Silikagel, die Änderung seiner Eigenschaften beim Auswaschen als Folge der Veränderung ihrer submikroskopischen Struktur, Markow u. a. R. 84, 117
— platiniertes, als Katalysator für Gasanalyse, Kobe u. a. R. 84, 234
Silikate als Mittel zur Koagulation in Wässern, Baylis. R. 85, 97
— ihre pneumatolytische Synthese, van Niewenburg. R. 84, 373
Silikose, ihre Verhütung durch metallisches Aluminium, Bauer. R. 84, 112
Sole. Einwirkung organischer Stoffe auf die Stabilität von Arabanhydrosolen, Gaponenkow. R. 84, 110
— Elektrochemie der Platinsole, Bach u. a. R. 84, 109
— lyophile, hochgereinigte, vergleichende elektrochemische Untersuchungen: Elektrochemie des Alginsäuresols, Pauli und Sternbach. O. 84, 291
Sole, lyophiler Kolloide, ihre Viskositätsänderung, Schemjakin u. a. R. 85, 89
— schwach solvatisierte, ihre Elektrolytkoagulation und die Elektrolytaktivität: Der Einfluß der Ionenspreizung, Ostwald. O. 85, 34
— unter Einwirkung von Strahlen, ein Viskosimeter zu deren Untersuchung, Löbering und Staunig. O. 85, 279
— s. a. Organsole
Solvatation von Oberflächen und ihre Anwendung zur Entwicklung einer mathematischen Theorie der Kolloide, Derjagin u. a. R. 84, 233
Speicherung von Elektrolyten, Jacques u. a. R. 85, 95
Spinell, die Zwischenzustände, die bei seiner Bildung aus MgO und Al_2O_3 im festen Zustand auftreten, Jander u. a. R. 85, 87
Sprengtechnik, fortschrittliche, Stettbacher. B. 84, 380
Stahl. Oxydfilm auf rostfreien Stählen und die Anomalien bei deren Verwendung als Kathodenmaterial, Halla u. a. R. 84, 366
Stärke, Kolloidchemie im Dienste ihrer Erforschung, Samec. O. 85, 247
— lösliche, ihre Gewinnung, Passki. R. 85, 96
Stärkebestimmung in erfrorenen Kartoffeln, Krö-ner u. a. R. 84, 116
Stärkekörner, ihre Entwicklungsgeschichte, Wieler. R. 84, 114
Staub bzw. „Abstaub", seine Oberflächenaktivität, Schultze. R. 84, 238
Staube, grundlegende Gesichtspunkte ihres Fließ- und Lagerungszustandes, Brandt. O. 85, 24
Staubüberwachung in der Industrie, Leitch. R. 84, 377
Steine. Rindenbildung an Bausteinen, Schmölzer. R. 85, 91
Steinkrankheiten und Embolie, Bedeutung der Synärese für ihre Entstehung und Behandlung, Lampert. O. 85, 212
Steinsalzkristalle, ihre Festigkeit, Burgsmüller. R. 84, 372
— Temperaturabhängigkeit ihrer Zerreißfestigkeit, Krügel. R. 84, 372
Strahlenwirkungen auf Sole, ein Viskosimeter zu ihrer Untersuchung, Löbering und Staunig. O. 85, 279
Strahlung, ihre Wirkung auf Fermente und fermentative Prozesse, Cronheim. R. 85, 94
Straßenbauforschungsstelle Ostpreußen an der Technischen Hochschule Danzig. B. 84, 379
Streckungswachstum, seine Beeinflussung durch Salze, Borriß. R. 84, 112
Strukturmechanik zähelastischer Kontinua: Ein wellenmechanisches Theorem der Turbulenz, Umstätter. O. 84, 168
Strukturviskosität an erweichendem Selenglas, Jenckel. O. 84, 266
Sulfitzelluloseextrakte, ihre Gerbwirkung, Grassmann u. a. R. 84, 374. Stather u. a. R. 84, 375
Suspensionen, Anwendung der Photozelle zu ihrer Polydispersoidanalyse, Charin u. a. R. 84, 234
Synärese bei Quecksilberazetamidgelen, Preis. R. 84, 370
— ihre Bedeutung für Entstehung und Behandlung von Embolie und Steinkrankheiten, Lampert. O. 85, 212

Synthese der Hydrosole schwerlöslicher Salze durch Elektrolyse, Saprometow u. a. R. **84**, 367

Tabakrauch, Mikrobestimmung seiner Alkalität, Nagy. R. **85**, 89
Technologisches Taschenwörterbuch in 5 Sprachen, Offinger. B. **84**, 241
Teilchen, kolloide, Bestimmung ihrer Größe, Charin. R. **85**, 90
— sphärische lyophobe, ihre Wechselwirkung, Derjagin. R. **84**, 369
Teilchenform und Viskosität, Peterlin. B. **84**, 111
Thixotrope Gele, organische, ihre Eigenschaften und Struktur, Kandelaki u. a. R. **84**, 110
Thixotropie und sekundäres Fließen von Emailschlicker, Asurew. R. **84**, 110
— Correns u. a. R. **85**, 89
Tieftemperaturforschung (Kryolyse), ihre Ergebnisse und Anwendung auf Kolloide, Holzapfel. O. **85**, 272
Titansäuregel, seine Herstellung und Adsorptionseigenschaften, Werchowski u. a. R. **84**, 233
Titatrationen, potentiometrische, von Natriumsalzen der Fettsäuren, Ekwall. O. **84**, 284
Ton. Kritische Studie von Methoden zur Bestimmung der austauschbaren Basen in Tonen, Graham u. a. R. **85**, 96
— Säure- und Alkalibindungsfähigkeiten und Viskositätsbeziehungen in gewissen Steinguttonen, Henry u. a. R. **85**, 95
Tone, ihre Adsorptionskapazität gegenüber dampfförmigen Stoffen, Bestimmung der optimalen Bedingungen der Wärmebearbeitung, Alexejewski u. a. R. **84**, 234
Tonerde und Tripples, Einfluß der Rösttemperatur auf ihr Potential, Reschetnikow. R. **84**, 237
Traubesche Regel bei der Adsorption aus Lösungen, Posspelower. R. **84**, 370
Tripples und Tonerde, Einfluß der Rösttemperatur auf ihr Potential, Reschetnikow. R. **84**, 237
Trocknung von Luft und technischen Gasen mit aktivierter Tonerde, Derr. R. **84**, 377
— von Stoffen in Schalen. Die Verdampfung der Oberflächenfeuchtigkeit, Shepherd u. a. R. **84**, 377
Tüpfelreaktionen für die qualitative Analyse, Feigl. B. **84**, 239
Turbulenz, ein wellenmechanisches Theorem, Umstätter. O. **84**, 168

Ulkuserzeugung, hormonale, Hanke. R. **84**, 235
Ultrakurzwellen in ihren medizinisch-biologischen Anwendungen, Dänzer u. a. B. **85**, 360
Ultrazentrifuge und ihr Forschungsfeld, Svedberg. R. **84**, 234
— -Untersuchungen an Gelatine, Sanigar. R. **84**, 371
— zu analytischen Bestimmungen bei der Sedimentation, Tiselius u. a. R. **85**, 89
Ultrazentrifugierung und Diffusion in der Eiweißchemie, Svedberg. O. **85**, 119

Vererbungsforschung und Chemie, Grenzprobleme, Kühn. R. **84**, 373
Verfahrenstechnik. B. **84**, 379; **85**, 362
Verstärkertheorie der Organismen, Jordan. R. **85**, 95
Vierkomponenten-Systeme: Herstellung von Eisenhydroxydsol in Anwesenheit von Oxysäuren und entwässerndem Alkohol. — Beständigkeit von Eisenhydroxydsolen, Markewitsch u. a. R. **84**, 369, 370
Virus und Viruskrankheiten bei Menschen, Tieren und Pflanzen, Seiffert. B. **85**, 359
Virusproblem vom chemischen Gesichtspunkt aus, Lynen. O. **85**, 222
Viskosimeter zur Untersuchung von Strahlenwirkungen auf Sole, Löbering und Staunig. O. **85**, 279
Viskosimetrie und internationale Tabellen für Viskosimeter, Ubbelohde. B. **84**, 119
Viskosität der Flüssigkeiten, ihr Mechanismus, Chaikin. R. **84**, 111
— der Lyophilkolloidsole, ihre Veränderung, Schemjakin u. a. R. **84**, 369
— ihre Abhängigkeit von der Gestalt kolloider Teilchen und großer Moleküle, Mc Bain u. a. R. **84**, 233
— ihre Abhängigkeit von der Temperatur, Modestow. R. **84**, 111
— ihre Bedeutung für die Erforschung des Baues von kolloiden Lösungen, Philippoff. O. **85**, 324
— und Plastizität disperser Systeme, Wolarowitsch u. a. R. **84**, 367
— und Teilchenform, Peterlin. R. **84**, 111
— von Lösungen von Pektinstoffen, beeinflußt durch mineralische und organische Produkte, Gaponenkow. R. **84**, 369
Viskositätsänderung von Solen lyophiler Kolloide, Schemjakin u. a. R. **85**, 89
Viskositätsfunktion disperser Systeme, ein räumliches Modell dafür, Frimberger und Rehme. O. **84**, 196
Vistra, das weiße Gold Deutschlands, Dominik. B. **84**, 379
Vulkanisationsgeschichte, Eck. R. **84**, 237

Wachse, technische, Schmelzpunktstudien an ihren binären und ternären Mischungen, Koch u. a. R. **84**, 234
Wachstum. Beeinflussung des Streckungswachstums durch Salze, Borriß. R. **84**, 112
— und Salzaufnahme von Impatiens balsamina unter Einfluß von Borsäure, Rehm. R. **84**, 112
Wanderungsgeschwindigkeit, elektrophoretische, von Kolloidpartikeln bei hohen Feldstärken, Hoffmann. O. **85**, 328
— von Ionen in Gegenwart von Kolloiden, Bikerman. R. **85**, 88
Wasser, adsorbiert auf Silikagel, seine dielektrischen Konstanten, Silenkow u. a. R. **84**, 110
— Entfernung von Fluoriden aus natürlichen Wässern durch Kalziumphosphate, Mc Intire u. a. R. **84**, 117
— Entfernung von Fluoriden aus Trinkwasser durch Trikalziumphosphat, Adler u. a. R. **84**, 117
— Feststoffe beim Schäumen von Kesselwasser, Foulk u. a. R. **84**, 117
— gebundenes, Anwendung des Interferrometers bei seiner Bestimmung, Dumanski u. a. R. **84**, 367
— gebundenes in den Gemüsen, Sslesow. R. **84**, 338
— gebundenes und die Hydrophilität der Kolloide, Dumanski. R. **84**, 369
— Silikate als Mittel zur Koagulation, Baylis. R. **85**, 97
— „Zeo-Karb H." Neue Methode der Wasserbehandlung zur Entfernung von $NaHCO_3$, Applebaum u. a. R. **84**, 116
Wasserabgabe von Schlickern, ihre Bestimmung mittels der Filtrationsanalyse, Glassen u. a. R. **84**, 377

Wasserbindung, Anwendung der Theorie von Polanyi: Berechnung des Adsorptionspotentials aus dem Wasserdampfdruck des gebundenen Wassers. — Einfluß der Natur des gelösten Stoffes auf die Bindung des Wassers aus Lösungen, Neumann u. a. R. **84**, 370
Wasserstoff, seine Diffusion und Reaktion in KBr-Kristallen, Hilsch. R. **84**, 112
Watte, chirurgische, ihre Untersuchung, Takácsi-Horváth. R. **84**, 116
Weizeneiweißfraktionen, ihre kolloiden Eigenschaften, Kuhlmann. R. **84**, 238
Werkstoff- und Farbenkunde, Taschenbuch, Wagner. B. **84**, 121
Werkstoffe, metallische, ihr Verhalten bei Beanspruchung durch Flüssigkeitsschlag, Vater. R. **84**, 114
Wetter und Patient, Petersen. B. **84**, 121
Wolframtrioxydsuspensionen, wässerige, ihre katalytische Aktivität, Reiff u. a. R. **84**, 370
Wolken. Entstehen die Kondensationskerne an der Meeresoberfläche? Findeisen. R. **85**, 91
Wurzelgewebe, Änderungen seiner Permeabilität, die vom Sproß beeinflußt werden, Brewig. R. **84**, 112

Zähigkeit und Agglomeration in verdünnten Lösungen, Broughton u. a. R. **84**, 370
Zelle, lebende, und das p_H, Spek. O. **85**, 162
Zellen. Eigenschaften und Strukturen der interzellulären Substanzen, die in Kulturen in vitro gebildet werden, Litvac. R. **84**, 235
— Einfluß des Äthyläthers auf die Permeabilität der Chara-Zellen, Bärlund. R. **84**, 113
— ihre Lebenszyklen und ihr Arbeitsrhythmus, Ries. R. **85**, 94
— Protoplasmatik der Stromatazellen der Gleitzone der Nepenthes-Kanne, Reuter. R. **84**, 236
— thermo- und photochemische Erscheinungen bei ihrem Absterben, Lepeschkin. R. **84**, 113
Zellmembranen und Zellsäfte, pflanzliche, die Wirkung von Nitraten auf ihre Färbung mit Azur, Pekarek. R. **84**, 236
Zellstoffe, ihre mechanische Pergamentisierbarkeit, und Pektine, Werz u. a. R. **84**, 375
Zellulose, Abhängigkeit des direkten Färbevorganges vom Feinbau ihrer Fasern, Schramek und Helm. O. **85**, 291
— Der Zusammenhang von mechanischen Eigenschaften der Faserstoffe mit ihrem mizellaren Aufbau, Kratky. R. **84**, 115
— Doppelbrechung der Hermans'schen Hydratzellulosegele, Kratky und Platzek. O. **84**, 268
— Herstellung von entglänzten künstlichen Gebilden aus Zellulose oder Zellulosederivaten, Machu. P. B. **85**, 100
— ihr isoelektrischer Punkt, Gavoret. R. **84**, 375
— ihre photochemischen Reaktionen, Oguri u. a. R. **84**, 375
— Mizellarer Aufbau der Hydratzellulosegele, Hermans. O. **84**, 168
— -Neutralsalzlösungen, Erbring und Geinitz. O. **84**, 25
— regenerierte, und die Diffusion von Wasserstoff, de Boer u. a. R. **84**, 366
Zellulose, und die quantitative Adsorption metallischer Kationen, Pascal u. a. R. **84**, 375
— und Mizellarstruktur, Mc Bain u. a. R. **85**, 89
— und ihre Derivate, Aufnahme von Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten, Kanamaru und Chao. O. **84**, 85
— und ihre Derivate, ihre hydrophilen Eigenschaften: Hydrophile Eigenschaften von Hydratzellulose, die Aluminiumsalze höherer organischer Säuren fixiert hat, Kanamaru, Shiratori und Nakamura. O. **84**, 50 — Ein Weichmachungsverfahren bei der mit Aluminiumseifenlösungen behandelten Zellulosefolie, Kanamaru, Shiratori und Nakamura. O. **84**, 323
— und ihre Derivate, ihre Reinigung durch Elektrodialyse, Kargin u. a. R. **84**, 117
— Umwandlung von Hydratzellulose in native Zellulose, Meyer u. a. R. **84**, 375
— und Kautschuk, Aufbau dieser makromolekularen Stoffe, Staudinger. R. **84**, 367
— und Lignin, ihre mechanische Bindefähigkeit, Bailey. R. **84**, 114
— Veränderung der Viskosität von Nitrozellulosesolen, Morosow u. a. R. **84**, 375
Zellulosearten, verschiedene, ihre Heterogenität, Lachs, Kronman und Wajs. O. **84**, 199
Zellulosederivate, elektrokinetische Untersuchungen über ihre lyophilen Eigenschaften: das ζ-Potential der Nitrozellulose, Kanamaru, Takada und Maeda. O. **84**, 42
Zellwand, pflanzliche, ihre Zusammensetzung, Rossée. R. **85**, 93
Zellwände, junge, streckungsfähige, einige Alterungserscheinungen in ihrer Intermizellarsubstanz, Ruge. R. **84**, 235
Zellwolle- und Kunstseide-Industrie, internationale, Handbuch 1937/38, Moßner. B. **84**, 122
Zeo-Karb H zur Entfernung von $NaHCO_3$ aus dem Wasser, Applebaum u. a. R. **84**, 116
Zerkleinerung. Grundvorgänge der Hartzerkleinerung, Smekal. R. **84**, 377
Zerreißfestigkeit von Steinsalzkristallen, ihre Temperaturabhängigkeit, Krügel. R. **84**, 372
Zigarettenpapier, die fest-flüssigen Bestandteile seines Rauches, Wenusch u. a. R. **84**, 118
Zinkblende und Bleiglanz, ihre Benetzungsisotherme, Manzow. R. **85**, 95
Zinksulfid, seine Aktivierung in Gegenwart von Covellite, mittels der Benetzungsmethode untersucht, Lubmann. R. **84**, 371
Zusammenpressung eines dispersen Systems, Zusammenhang zwischen seinem Widerstand und der Geschwindigkeit der Deformation, Nassedkin. R. **84**, 371
Zweidimensionale Kolloide, Kinetik ihrer Bildung und Solvatation, Talmud. R. **84**, 233
Zystin. Elektrokinetische Phänomene, Abramson. R. **85**, 94
Zytologen-Tagung, internationale, in Zürich 1938. Kongreßbericht, Pfeiffer. S. R. **85**, 351
Zytolyse in Beziehung zur Entwicklungserregung des Seeigeleies, Lindahl. R. **84**, 114

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1233 III.Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

November/Dezember 1938

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Die Mitgliedsbeiträge für 1939

werden jetzt fällig. Sie betragen wiederum

RM 3.— für Einzelmitglieder,
,, 1.50 für nichtpromovierte Studenten und akademische Assistenten,
,, 10.— für Firmen und Institute.

Wir bitten um alsbaldige Überweisung auf das Postscheckkonto der Kolloid-Gesellschaft e. V., beim Postscheckamt Dresden Nr. 34760.

Ausländer zahlen der Einfachheit halber am besten für mehrere Jahre im voraus, und zwar durch Postanweisung, durch Bankscheck oder in Banknoten in der Währung ihres Landes (umgerechnet zum amtlichen Kurs) direkt an den Schatzmeister Dr. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Nach Eingang des Beitrages wird die quittierte Mitgliedskarte zugesandt.

Mitglieder, die noch einen Beitragsrückstand haben, also noch nicht im Besitz der Mitgliedskarte für 1938 sind, bitten wir, diesen jetzt sofort mit auszugleichen.

Beiträge, die nicht umgehend am Anfang des Jahres 1939 eingehen, werden zuzüglich Spesen durch Postnachnahme eingezogen.

Bei dieser Gelegenheit bitten wir unsere Mitglieder auch darum, uns Änderungen ihrer Anschrift stets unverzüglich mitzuteilen.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der September- und Oktober-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Behrend, Dr. med. W., Anstaltsarzt der Wittenauer Heilstätten der Stadt Berlin, Berlin-Wittenau.

Fuchs, Hofrat Dr. Karl, Stuttgart S, Alter Schloßplatz 5.

Höllerer, Fritz, Ingenieur-Chemiker, Bietigheim (Württ.), Riedstr. 2.

Holzapfel, Dr. Luise, Physik.-Chem. Inst., Berlin NW 7, Bunsenstr. 1.

Jayme, Prof. Dr. Ing. Georg, Darmstadt, Roquetteweg 10.

Jung, cand. med. Friedrich, Stuttgart N, Am Weißenhof 2.

Kawe, Dr. A., Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau, Weinsberg (Württ.), Hallerstr. 44.

Raunert, Dr. Margarete, Leipzig W 34, An der Mühle 10.

Reinsch, Dr. med. H., Endorf/Oberbayern.

Staunig, Prof. Dr. K., Metnitz-Oberhof/Kärnten.

Wiedemann, Dr.-Ing. E., Riehen b. Basel (Schweiz), Garbenstr. 5.

Tagesnachrichten

Aussig. Dr.-Ing. Franz Krczil, beh. aut. und patentamtl. beeideter Zivilingenieur, Aussig wurde auf Grund eines Übereinkommens des Reichsjustizministers mit dem Vorstand der Patentanwaltskammer als Patentanwalt zur Parteienvertretung vor dem Reichspatentamt zugelassen.

Berlin. Oberstabsarzt Doz. Dr. Lang wird ab WS. 1938/39 in der Medizinischen Fakultät der Universität Berlin die Physiologische Chemie und Wehrchemie in Vorlesungen und Übungen vertreten.

Prof. Dr. Arthur Binz, der frühere Ordinarius für Chemie an der Universität Berlin, vollendete am 12. November sein 70. Lebensjahr.

Prof. Dr. K. Philipp und Dozent Dr. O. Erbacher vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, wurden zu Abteilungsleitern dieses Instituts ernannt.

Dr. F. Scharf, Generalsekretär des Vereins Deutscher Chemiker, beging am 15. November seinen 60. Geburtstag.

Breslau. Prof. Dr. Th. Boehm, Berlin, wurde beauftragt, die Professur für pharmazeutische Chemie an der Universität Breslau vertretungsweise zu übernehmen.

Am 14. Dezember hält im Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien Dr. R. Auerbach-Berlin einen Vortrag über „Hochdisperse Gase und deren Verwendung in der chemischen Technik". Der Vortrag findet statt im Chem. Institut der Universität.

Dr. Heinrich Biltz, em. o. Prof. für Chemie und ehem. Direktor des Chemischen Instituts der Universität Breslau, feierte am 9. November sein goldenes Doktorjubiläum.

Halle. Dr. Th. Lieser, Dozent für die Chemie der Kohlenhydrate an der Universität Halle, wurde zum n. b. a. o. Prof. in der Naturw. Fakultät dortselbst ernannt.

Hannov.-Münden. Prof. Dr. Edgar E. W. Wedekind, früher viele Jahre Leiter des Chemischen Instituts der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden, ist im Alter von 68 Jahren verstorben.

Heidelberg. Dozent Dr. med. habil. W. Kutscher wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. der Lehrstuhl für Physiologische Chemie übertragen.

Leipzig. Dr. J. Scheiber, n. b. a. o. Prof. an der Universität Leipzig, wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. in der Philosophischen Fakultät dortselbst der Lehrstuhl für chem. Technologie übertragen.

Doz. Dr. H. Carlsohn wurde zum n. b. a. o. Prof. in der Philosophischen Fakultät ernannt.

Dr. phil. habil. K. H. Geib wurde unter Zuweisung an die Philosophische Fakultät der Universität Leipzig zum Dozenten für das Fach Chemie ernannt.

Dr. Alfred Rieche, Dozent für Chemie, wurde zum nichtbeamteten a. o. Prof. ernannt.

München. Dr. Friedrich Hegemann, Dozent in der Fakultät für Chemie der Technischen Hochschule, wurde die Dienstbezeichnung nichtbeamteter a. o. Prof. verliehen.

Dr. habil. E. Kadmer, München, erhielt die Dozentur für das Fach „Chemische Technologie der Öle und Fette" an der Technischen Hochschule München.

Der Internationale Kongreß für Glas, der diesmal in Deutschland (1933 in Italien, 1936 in England) abgehalten wird, findet vom 6.—15. Juli 1939 in Berlin und München statt. Ziel des Kongresses ist es, die Kenntnisse über die Technik, Wissenschaft, Kunst und Kultur des Glases zu fördern und zugleich neue Kenntnisse und Erfahrungen auf diesen Gebieten durch internationalen Erfahrungsaustausch zu vermitteln. Anfragen sind zu richten an die Anschrift: Internationaler Kongreß für Glas, Frankfurt a. M., Junghofstr. 27.

Münster. Prof. Dr. H. P. Kaufmann (Pharmazeutische Chemie), Prof. Dr. Walter Mevius (Botanik), Prof. Hermann Senftleben (Physik) und Prof. Max Trautz (Chemie) wurde als Anerkennung für fünfundzwanzigjährige treue Dienste das silberne Treudienst-Ehrenzeichen verliehen.

Dem nichtbeamteten a. o. Prof. Dr. Wolfgang Seith (Physikalische Chemie) wurde die Planstelle eines Abteilungsleiters und a. o. Prof. in der Philosoph.-naturwiss. Fakultät der Universität übertragen.

Neuhaus/Schliersee. Prof. Dr. Paul Duden, der frühere Vorsitzende des Vereins Deutscher Chemiker, vollendete am 30. Oktober sein 70. Lebensjahr.

Posen. Dr. S. Krzyzanski wurde die Dozentur für anorganische Chemie an der mathematisch-wissenschaftlichen Fakultät der Universität Posen verliehen.

Rostock. Dr. P. Holtz, Dozent in der Medizin. Fakultät der Universität Greifswald, wurde beauftragt, die neuerrichtete Professur für physiologische Chemie an der Universität Rostock vertretungsweise zu übernehmen.

Bad Salzbrunn. Dr. M. Ott, Darmstadt, Dozent Dr. K. Schmalfuss, Berlin und Dr. R. Thun, Rostock, erhielten anläßlich der 3. Reichstagung der deutschen landwirtschaftlichen Chemie in Salzbrunn den Hans-Wiessmann-Preis für hervorragende Leistungen auf dem Gebiete der landwirtschaftlichen Chemie verliehen.

Tharandt. Dozent Dr. W. Mühlsteph wurde beauftragt, an der Forstlichen Hochschule Tharandt im Wintersemester die organische Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Jenaer Glaselektroden

für pH-Messung und potentiometrische Titration

D. R. P. ang.

Neues hochleitendes Sonderglas
daher: geringer elektrischer Widerstand
bei guter mechanischer Festigkeit und geringer Alkaliabgabe

Bitte Druckschrift 5960 anfordern vom

JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Bezug durch den Fachhandel

Großes, alteingesessenes Industrieunternehmen sucht einen wissenschaftlich besonders befähigten

jungen Chemiker

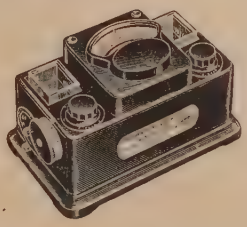
(Anorganiker oder Physikochemiker, evtl. auch chemisch interessierten Physiker) für wichtige und schwierige

Versuchs- und Entwicklungsarbeiten

auf neuartigem Arbeitsgebiet (nicht Kunststoffe). Promotion erwünscht, jedoch können sich auch Herren melden, die kurz vor der Promotion stehen.

Bewerbungen mit handschriftl. Lebenslauf, Lichtbild und Zeugnisabschriften (auch vom Matur) erbitten wir unter **L. St. 1026** an den Verlag der Kolloid-Zeitschrift, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Dahlem, Garystr. 45/47 FERNRUF: 764939

Verleger: Akad. Verlagsgesellschaft, m. b. H., Leipzig — David Nutt, London — G. E. Stechert & Co., New York — Félix Alcan, Paris — Nicola Zanichelli, Bologna — Friedrich Kilian's Nachf., Budapest — F. Rouge & Cie., Lausanne — The Maruzen Company, Tokyo

1938 **„SCIENTIA"** 32 Jahr

Internationale Zeitschrift für Wissenschaftliche Synthese
Erscheint monatlich (jedes Heft 100 bis 120 Seiten)

Schriftleiter: **F. Bottazzi — G. Bruni**
Generalsekretär: **Dokt. Paolo Bonetti**

ist die einzige Zeitschrift mit einem wahrhaft internationalen Mitarbeiterstab;

ist die einzige Zeitschrift für Synthese und Vereinheitlichung des Wissens, die in ihren Beiträgen die neuesten und wesentlichsten Probleme aller Wissensgebiete behandelt: von der wissenschaftlichen Philosophie, Geschichte der Wissenschaften, dem wissenschaftlichen Unterricht und Fortschritt, der Mathematik, Astronomie, Geologie, Physik, Chemie, Biologie und Physiologie, bis zur Psychologie, der Religionsgeschichte, Anthropologie, den Sprachwissenschaften usw.; sie bringt Abhandlungen, die mitunter die Bedeutung von wissenschaftlichen Untersuchungen haben, wie z. B. über den Beitrag der einzelnen Völker zum Fortschritt der Wissenschaften, über Determinismus, wichtige physikalische und chemische Probleme wie die Relativitätstheorie, Atom- und Strahlungsphysik und Vitalismus. „Scientia" unterrichtet über alle wichtigen Probleme, die die wissenschaftlichen und geistigen Kreise in der ganzen Welt bewegen.

ist die einzige Zeitschrift die sich rühmen kann, unter ihren Mitarbeitern die berühmtesten Gelehrten in der ganzen Welt zu besitzen.

Die Artikel werden in der Sprache ihrer Verfasser veröffentlicht und **in jedem Hefte befindet sich ein Supplement, das die französische Uebersetzung aller nichtfranzösischen Artikel enthält. Die Zeitschrift ist also auch denjenigen, die nur die französische Sprache kennen, vollständig zugänglich.** (*Verlangen Sie vom Generalsekretär der* «Scientia» in Mailand *ein Probeheft unentgeltlich, unter Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken zur Deckung der Versandspesen.*)

ABONNEMENTSPREIS: Deutschland RM 30.—

Besonders niedrige Preise f. Abonnements auf mehrere Jahre

Auskünfte bei **„SCIENTIA"** Via A. De Togni, 12 Mailand (Italien)

Zuverlässige p_H-Messungen von höchster Genauigkeit mit allen, besonders aber mit

Glas-Elektroden

erzielt man mit dem bewährten

Ultra-Jonograph

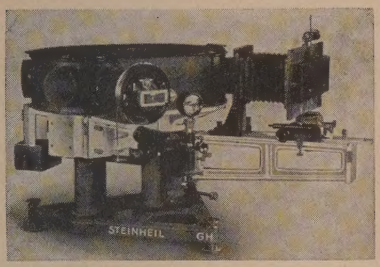
nach Wulff-Kordatzki

Verlangen Sie Sonderliste **S**

Das Taschenbuch der prakt. p_H-Messung von Dr. Kordatzki zu RM 8.— unterrichtet Sie über deren Vorteile in jeder Industrie

12000 p_H-Apparate F.M.L. in aller Welt im Gebrauch

F. & M. Lautenschläger G. m. b. H.
München 15



Spektrograph GH

Steinheil

Lichtstarker Universal-Spektrograph GH
mit auswechselbarer Glas- und Quarz-Optik
wie mit Gitter und reflexfreier Raman-Optik
Lange Brennweite f = 1600 mm

Zweiprismenglasspektrograph Nr. 513
Kleiner Quarzspektrograph QA
Wissenschaftliche Optik
aus Glas und Quarz

Literatur: *A. Simon* und *H. Höppner*, Ramanspektroskopische Untersuchungen. 12. Mitteilung. (Kolloid-Z. **85**, 11, 1938.)

Gegr. 1855 **Optische Werke C. A. Steinheil Söhne G. m. b. H., München 8** Gegr. 1855

Wasserdichte Dächer

Wände und Mauern erhalten Sie unter Garantie durch die kalt streichbare gummiartige Dachschutz- und Isoliermasse „Paratect". Kein Ablaufen! Kein Reißen! Lieferbar in Schwarz, Rot und Grün. Prospekt K kostenlos.

Rost-Schutz

Rosten wird verhindert durch den metallischen Rostschutzanstrich „Paratect-Silber-Metall", spritz- u. streichfertig, äußerst ergiebig. 1 kg = ca. 15 qm. Bester Schutz für Eisen, Blech, auch für Holz und Beton. Prospekt K R kostenlos.

Alleinherstellerin: „Paratect", Borsdorf / Leipzig.

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

MEMBRANFILTER

Katalysatoren

für Hydrierungen
Pt-, Pd-, Ni-.

Membranfilter

nach Prof. Zsigmondy
in jeder Porenweite

Filtrierapparate
für Vakuum, Druck, Hochdruck

Verlangen Sie bitte „Fili 8"

Membranfilter-Gesellschaft
Sartorius-Werke A.-G., Göttingen

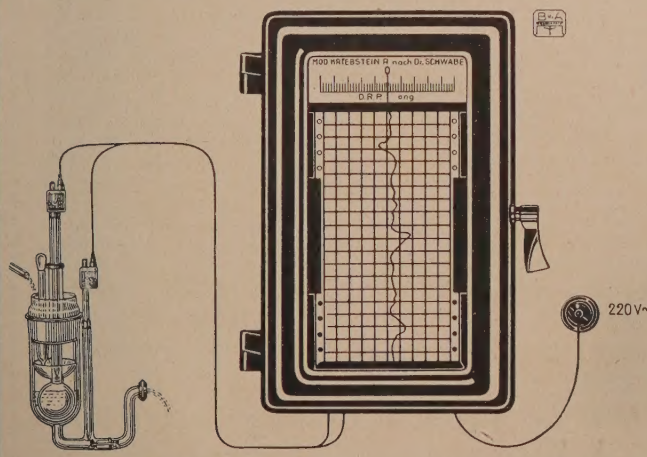
Franz Bergmann u. Paul Altmann K.-G.

Berlin NW 7, Luisenstraße 46 Tel. 425406

Einrichtung von Forschungs- und Industrie-Laboratorien

Meß- und Regelgeräte

p_H-Messungen mit der Glaselektrode D.R.P. nach Dr. Schwabe **ohne** Verstärker und **ohne** Fotozellenkompensator, daher **einfachster elektrischer Aufbau und höchste Betriebssicherheit**



p_H-Kontrolle
p_H-Registrierung
p_H-Regelung
nach Dr. Schwabe

Durchflußelektroden
Tauchelektroden

Gepanzerte Glaselektroden, daher äußerst widerstandsfähig!

Fein-Mechanik-Glastechnik-Thermostatbau-Werk / 1897 gegr. vom Universitätsmechaniker Fritz Köhler / 1897—1937 / über 40 Jahre Physik-Chemie-Mess-Instrumente-Apparate-Bau nach Wilh Ostwald neuzeitlich zweckdienliche Bauform für beste Leistung in der Physiko-Elektro-Kolloid-Photo-Bio-Thermo-Chemie-Forschung für Wissenschaft und Industrie / Farbmesser Wilh Ostwald / physik-Farblehre / Chrometer / Photometer / Farbton-Farben-Analyse-Synthese für Kunstgewerbe Industrie / „Forscher historischer Bildnisse" III. Aufl. neue Ausgabe /

Elektro-Dialyse-Apparate nach Wo Pauli: „Eine Vervollkommnung der Elektro-Dekantation": „Als an erster Stelle aller Reinigungsverfahren der Kolloide von fast beliebiger Konzentration" / Vereinfachtes Gestell: gewährleistet alle Variationen der Zellen auch für deren größte Ausführung in der Industrie: leichtes Auswechseln der Membranen zwischen den einzelnen Zellen / Potentiometer-Kompensator-Schnell-Elektro-Analyse H. Sand für Titration / Potentiom-Titration-Messbrücke E. Müller / Bezugs-Elektrode-Bürette W Ackermann*) / Schnell-Elektrolyse / Dauer-Rührwerk*) für alle bewegbaren Elektroden nach Classen-Fischer-Winkler-Treadwell / Elektrolyt-Leitf-Messbrücke*) Wilh Ostwald/Michaelis/Kohlrausch / Wein-Analyse-Messbrücke Duboux/Dutoit/Kolthoff/Böttger / PH-Wert-Messbrücke Michaelis-Kohlrausch / Potentiometer H-Ionen F Emslander in Brauereien Bierbereitung eingehend erprobt / Kathetometer Wilh Ostwald / Skal-Ablesvorrichtung*) Fritz Köhler für Azetometer / Pregl / Beckmann Mol. Ap.

Leipzig S 3 Windscheidstr 33

FORSCHERBILDNISSE: FRITZ KÖHLER UNIVERSITÄTSMECHANIKER A/D LEIPZIG

Kolloid-Chemie-Apparate: Überführ-Ionen-Wander-Geschw-Mess-Apparate Landsteiner-Pauli/Engel-Pauli / Viskosimeter Herold-Wolf/Wilh Ostwald/Wo Ostwald / Oberflächen-Spann-Messapparate Traube Metcalf Whatmough / Kalorimeter-Verbrenn-Wärme-Bestimm-Apparat Berthelot Hofmann-Mahler Kroeker / Rührwerk / Krupp Verbrennungs-Bombe für Präcis-Messungen gebrauchsfertig / Kolorimeter Donan / Di El Konst Messer Drude / Nernst / Messbrücken*) Wilh Ostwald / Plotnikow Luminoskop / Lumineszenz-Analyse / Fluoroskop Intensität Farbe Tswett Stobbe / Mess-Normen: Präcis Mess-Widerstände / Techn. Manganin-Mess-Widerständesätze / Metall-Zerstäuber Bredig / Einecke*) / Durchsichtige Flüssigkeits-Thermostaten*) mit Rühr-Vorrichtung*) / für Elektro-Innenheizung*) / Wärmeschränke auch für hohe Temp. *) Patented; DRGM

Emil Paßburg
und
Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

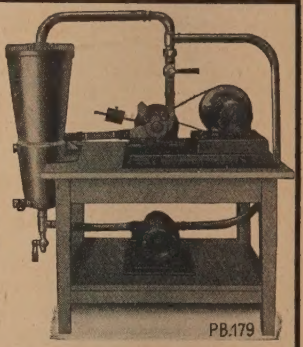
Berlin-Charlottenburg 4

Fernsprecher: Berlin 963 123

Kolloidmühlen
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns. Unsere

Versuchsapparate
sind für **Industrie-Laboratorien**
unentbehrlich



PB 179

Vor kurzem erschien:

Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie

Von Dr. **R. Houwink**
Kunststoffabteilung, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

Mit einem Kapitel über **Die Plastizität der Kristalle**
von Dr. **W. G. Burgers**
Natuurkundig Laboratorium, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

Mit einem Geleitwort von Präsident Dr. Ing., Dr. Ing. e. h. **E. Seidl**
Präsident des Staatlichen Materialprüfungsamts Berlin-Dahlem

XVI, 367 Seiten, mit 230 Abbildungen. (1938) Preis RM 33.—, geb. RM 35.—

Von allen Seiten und in aller Welt wird dieses Gebiet behandelt. Es mangelte aber bisher an einer deutschsprachigen Darstellung von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus. Eine solche Darstellung gibt nun Houwink, nachdem zuvor umfassende Beobachtungen an sehr unterschiedlichen Stoffen (Kristalline Stoffe, Glas, Harze, Bitumen, Textilfasern, Gummi, Proteine, Ton, Anstriche und Lacke, Schwefel) gemacht und miteinander verglichen worden waren.
Als positives Ergebnis dieser Arbeit muß die Tatsache gewertet werden, daß mit einiger Sicherheit Schlüsse über das Verhalten eines Materials bei der Verformung auf Grund seiner Struktur gemacht werden können. Hier liegt der Schlüssel zu zielbewußten Synthesen von Stoffen mit bestimmten gewünschten elastischen und plastischen Eigenschaften, die die Zukunft auszuführen hat.

INHALT (Hauptkapitel): 1. Elastische und plastische Verformungen — 2. Allgemeine Bemerkungen über die innere Struktur der Stoffe bezüglich ihres deformationsmechanischen Verhaltens — 3. Bildung eines festen Stoffes aus einer Flüssigkeit und ihre Folgen auf die deformationsmechanischen Eigenschaften — 4. Bedingungen für elastisches und plastisches Verhalten der Stoffe im allgemeinen — 5. Plastizität von Kristallen (von W. G. Burgers, Eindhoven) — 6. Amorphe Stoffe (Glas, Harze, Bitumen) — 7. Kautschuk, Guttapercha und Balata — 8. Zellulose und ihre Abkömmlinge; Stärke — 9. Eiweißkörper (Proteine) — 10. Brotteig — 11. Anstriche — 12. Ton — 13. Schwefel.

Das Buch . . . ist für jeden Werkstoffachmann unentbehrlich. *Die Chem. Ind.* ***1938****, H. 11.*

Das Buch ist ein wissenschaftliches Werk, das die gesamte einschlägige Weltliteratur eingehend berücksichtigt. Schon aus diesem Grunde wird es in der Weltliteratur einen bevorzugten Platz einnehmen. Für den Chemiker und Physiker auf dem Gebiete der Kunststoffe ist das Buch ein unentbehrliches Rüstzeug. *Plastische Massen* ***1938****, H. 11.*

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Fortsetzung von der 2. Umschlagseite.

Dieterle, H., Perkolatoren und Perforatoren.
Wurzschmitt, B., Analytische Anwendungsmöglichkeiten der von Grote-Krekeler und im DRP. 642166 beschriebenen Apparaturen zur Bestimmung von Schwefel und Halogenen in der Technik.
Scholder, R., u. G. Hendrich, Das Verhalten von versch. Filtermaterial gegenüber konz. Laugen.
Sieper, F., Rohrleitungen aus Glas.
Kratz, L., Neuere Arbeiten über Glaselektroden.
Geffcken, W., Der Angriff von alkalischen Lösungen auf Glas und seine Beeinflussung durch gelöste Ionen.
Geffcken, W., Dispersionsfilter nach Christiansen zur Herstellung von lichtstarken und trennscharfen Monochromatoren.
Knöll, H., Kapillarsysteme an der Grenzfläche Gas—Flüssigkeit.
Vašíček, A., Künstlich hergestellte Oberflächenschichten auf Glas.
Takada, T., und K. Kanamaru, Elektrokinetische Untersuchungen über Naturseide.

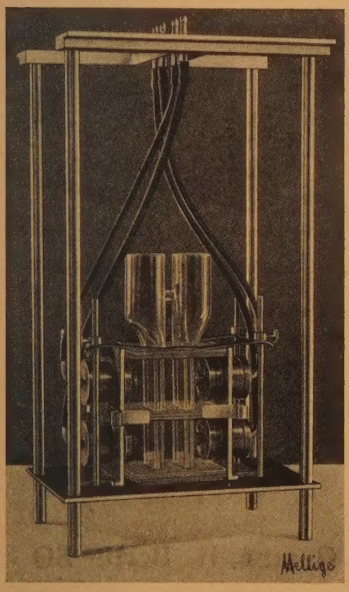
Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.



Glasteile der Tiselius-Apparatur

Hellige Elektrophorese-Apparat

nach Prof. Dr. Arne Tiselius, Upsala

zur Charakterisierung und Trennung von hochmolekularen Stoffen wie Eiweißkörper, Seren, Immunkörper, Fermente, Virus und anderen biologisch wichtigen kolloidalen Substanzen

Hellige Kymographion M 38

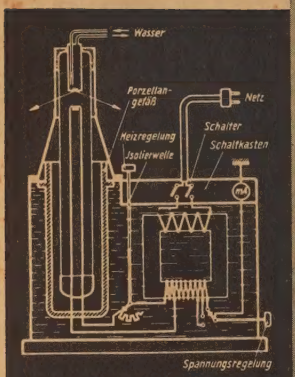
das ideale Aufnahmegerät bei Registrierungen des zeitlichen Verlaufs physiologischer, chemischer, physikalischer oder meteorologischer Vorgänge. Papiervorschub regulierbar zwischen 0, 2 und 1000 mm/sec. Eingebaute und wahlweise einstellbare Zeitschreibwerke für $^1/_{50}$, 2 und 10 Sekunden. Automatische Aufzeichnung des Koordinatensystems über die ganze Papierbreite; eingebautes Papierablaufzählwerk, Papiernumerator zum Bezeichnen der Aufnahme. Mit Synchronmotor und Einhebelbedienung.

Potentiometer · · Kolorimeter
Säurefest gekittete Glasküvetten

Verlangen Sie Liste 70 ko.

F. Hellige & Co., Fabrik wissenschaftlicher Apparate, Freiburg i. Br.

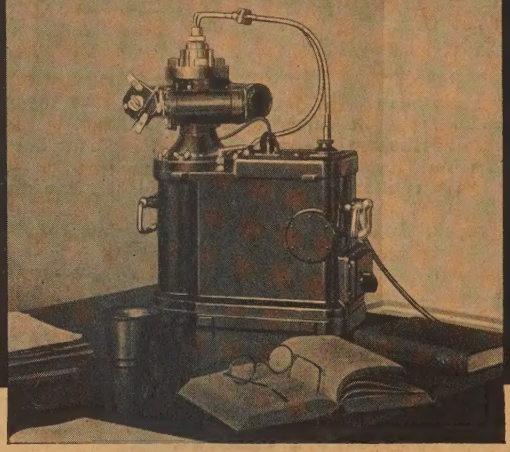
SIEMENS
MESSTECHNIK



Schematische Schnittzeichnung und Schaltung

2374

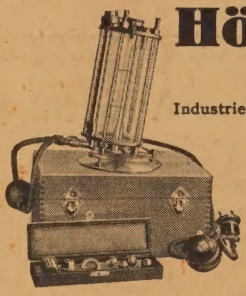
KLEIN-RÖNTGENAPPARAT
für Feinstruktur-Untersuchung



Einfache, gefahrlose Bedienung, vollkommener Hochspannungs- und Strahlenschutz. Große Dauerleistung (max. 45 kV bei 17 mA). Wirtschaftliches Arbeiten durch gleichzeitige Belichtung von 3 Aufnahmen. Vielseitige Verwendbarkeit, bequemer Anschluß, niedriger Preis.

SIEMENS & HALSKE AG
WERNERWERK · BERLIN-SIEMENSSTADT

Höppler-Viskosimeter


Industriemodell

D.R.P.

Präzisionsmodell

Der von Wissenschaftlern, Praktikern und staatlichen Instituten anerkannte Absolutzähigkeitsmesser von Weltruf. Von allen bisher bekanntgewordenen Viskosimetern besitzt das

Höppler-Viskosimeter

den größten Meßumfang und die höchste Meßgenauigkeit.

Meßbereich: 0,01 bis 1 000 000 Centipoise (d. h. Gase und alle Flüssigkeiten sowie Pasten, Emulsionen usw. bis zur Konsistenz eines soeben noch fließenden Teers).
Meßgenauigkeit: ± 0,1 bis ± 0,5% absolut. **Meßergebnis:** im absoluten Maßsystem (Centipoise).
Temperaturbereich: von − 30° bis + 100 bzw. 150° C.

Zur amtlichen Eichung bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zugelassen.

Angebot, Literatur und Prüfungsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch

Gebr. Haake, Medingen bei Dresden Abteilung Apparatebau.

Das **Triodometer** das **Universalgerät** mit **Netzanschluß**
für **Potentiometrie** **Konduktometrie** **DK-Analyse**

Auch alle anderen Apparate für die Kolloidforschung und allgemeine Laboratoriumsaufgaben. **Entwicklungsarbeiten**

Vereinigte Laborbedarfs- u. Glaslieferungs-G. m. b. H. Berlin SO 36

Diesem Heft liegen 5 Prospekte bei:
1. vom Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin, über „Protoplasma-Monographien", Band 14 und 15.
   Vom Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.:
2. Einbanddecken-Bestellkarte zur „Kolloid-Zeitschrift" Band 84/85,
3. Schumacher, Chemische Gasreaktionen,
4. Langenbeck, Lehrbuch der organischen Chemie und Ulich, Kurzes Lehrbuch der physik. Chemie,
5. Seiffert, Virus und Viruskrankheiten bei Menschen, Tieren und Pflanzen.